

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2003年 1月29日

出願番号  
Application Number:

特願2003-019779

[ST.10/C]:

[JP2003-019779]

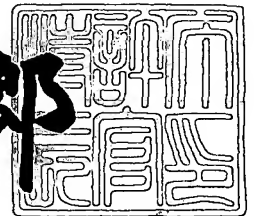
出願人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 6月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049740

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04761

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大関 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-234788

【出願日】 平成14年 8月12日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-333720

【出願日】 平成14年11月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤、バインダーおよび非感光性有機銀塩を有する熱現像感光材料であって、

前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀含有率で5nm以上80nm以下の粒子サイズであり、

かつ、前記非感光性有機銀塩を調製する過程で、予め作製した前記感光性ハロゲン化銀を添加することにより作製したハロゲン化銀含有有機銀塩を含むことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記ハロゲン化銀含有有機酸が、有機酸にアルカリ金属塩を加えて有機酸の少なくとも一部をアルカリ金属ソーブとした後、該アルカリ金属ソーブと前記感光性ハロゲン化銀とを混合し、次いで水溶性銀塩と混合することにより作製されることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記非感光性有機銀塩が、ベヘン酸銀を40モル%以上70モル%以下含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記バインダーがポリビニルブチラールであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 メチルエチルケトン塗布溶媒とし、メチルエチルケトンの残留溶剂量が、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが、5nm以上50nm以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 下記タイプ 1 ～ 5 で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(タイプ 1) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開



裂反応を伴って、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 2) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物。

(タイプ 3) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子又はそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 4) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子又はそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 5) X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性の熱現像感光材料（以下、「熱現像感光材料」と称することがある）に関し、更に詳しくは、現像活性が高く、高感度で画像保存性に優れ、非画像部におけるカブリが少ない熱現像感光材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

## 【0003】

一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

## 【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、特許文献1、特許文献2および非特許文献に記載されている。

特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例えば、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。特許文献3および特許文献4をはじめとする多くの文献に開示されている。

## 【0005】

熱現像感光材料は感光材料中に現像に必要なすべての化学物質が組み込まれているため、感光材料の製造後使用されるまでの保存により、未露光部が黒化する“カブリの増加”という生保存性の問題、あるいは、熱現像処理後、画像を室内光などの弱い光の下に放置すると、徐々に未露光部が黒化してくる“プリントアウト”の問題を内在している。

## 【0006】

このプリントアウトを改良する手段として、ハロゲンプレカーサー化合物の利用やその他の現像停止剤の使用などが提案されているが、画像形成自体も阻害し、感度を低下させるという弊害を有しているために十分な効果を得ることができ

ない。

【0007】

特に、バインダーとしてポリビニルブチラルを用いた有機溶剤塗布方式の場合にポリマーラテックスを用いた水塗布方式に比べて保存中に感度の変動が大きい問題があった。両者の比較から、残留有機溶剤がこの不安定性を助長していると推定された。このような状況から、特に有機溶剤を塗布溶剤に用いた時、保存安定性の優れた高感化技術が望まれた。

【0008】

このようにプリントアウトやカブリの発生は、熱現像感光材料を使う上で非常に重大な問題であり、これらを改善することは日常的に熱望されている。

【0009】

【特許文献1】

米国特許第3152904号明細書

【特許文献2】

米国特許第3457075号明細書

【特許文献3】

米国特許2910377号明細書

【特許文献4】

特公昭43-4924号明細書

【非特許文献1】

D. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の課題は、感度が高く、プリントアウト性に優れ、非画像部におけるカブリが少ない熱現像感光材料を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料によって達成された。

(1) 感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤、バインダーおよび非感光性有機銀塩を有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀含有率で5nm以上80nm以下の粒子サイズであり、かつ、前記非感光性有機銀塩を調製する過程で、予め作製した前記感光性ハロゲン化銀を添加することにより作製したハロゲン化銀含有有機銀塩を含むことを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 前記ハロゲン化銀含有有機酸が、有機酸にアルカリ金属塩を加えて有機酸アルカリ金属ソープを作製した後、該アルカリ金属ソープと前記感光性ハロゲン化銀とを混合し、次いで水溶性銀塩と混合することにより作製されることを特徴とする前記(1)に記載の熱現像感光材料。

(3) 前記非感光性有機銀塩がベヘン酸銀を40モル%以上70モル%以下含有することを特徴とする前記(1)または(2)に記載の熱現像感光材料。

(4) 前記バインダーがポリビニルブチラールであることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(5) メチルエチルケトン塗布溶媒とし、メチルエチルケトンの残留溶剂量が、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(6) 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが5nm以上50nm以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【 0 0 1 2 】

(7) 下記タイプ1～5で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1つを含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(タイプ1) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに1電子又はそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子又はそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5)  $X-Y$ で表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き $X-Y$ 結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

(8) 下記一般式(H)で表される化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式(H)



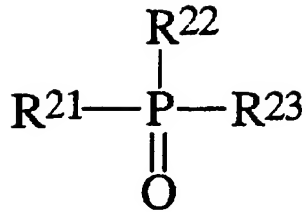
Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、 $Z_1$ および $Z_2$ はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

(9) 前記還元剤がビスフェノール系還元剤であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(10) 下記一般式(J)で表される化合物を含有する前記(1)～(9)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式(J)

【化1】



一般式（J）において $\text{R}^{21}$ ないし $\text{R}^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。

【0013】

（11） 現像促進剤を含有することを特徴とする前記（1）～（10）のいずれかに記載の熱現像感光材料。

（12） 前記現像促進剤が、ヒドラジン系またはナフトール系の化合物であることを特徴とする前記（11）に記載の熱現像感光材料。

（13） 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、80モル%以上100モル%以下であることを特徴とする前記（1）～（12）のいずれかに記載の熱現像感光材料。

（14） 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、85モル%以上100モル%以下であることを特徴とする前記（1）～（12）のいずれかに記載の熱現像感光材料。

（15） 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、90モル%以上100モル%以下であることを特徴とする前記（1）～（12）のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0014】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】

#### 1. 感光性ハロゲン化銀

本発明においては、感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、40モル%以上100モル%以下であり、かつハロゲン化銀が該非感光性有機銀塩の調製の過程

で混合されることを特徴としている。さらに、感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが5 nm以上80 nm以下であることを特徴としている。この感光性ハロゲン化銀について以下に詳細に説明する。

#### 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が40モル%以上、100モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や磷酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

#### 【0016】

さらに、ヨウ化銀含有率が80モル%以上100モル%以下であると好ましく、特に85モル%以上100モル%以下、ないし90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

#### 【0017】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0018】

#### 2) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的には

ゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製する。

本発明における感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

### 3) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明においては、ハロゲン化銀が該非感光性有機銀塩の調製の過程で混合されることが重要である。有機銀塩は、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸の少なくとも一部をアルカリ金属ソーブとした後に、水溶性銀塩（例えば硝酸銀）との混合によって作製されるが、ハロゲン化銀はそのどの段階でも混合することができる。主な混合段階としては、A) ハロゲン化銀を予め有機酸に添加しておき、アルカリ金属塩を加えた後に水溶性銀塩と混合する、B) 有機酸のアルカリ金属ソーブとハロゲン化銀を混合しておき、その後水溶性銀塩と混合する。C) アルカリ金属ソーブの一部を銀塩化してからハロゲン化銀を混合し、その後残りの銀塩化を行う、D) 有機銀塩の終了した後の工程でハロゲン化銀を混合するの3工程がある。好ましいのは、B) またはC) であり、特に好ましいのはB) である。

#### 【 0 0 2 0 】

通常、ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、例えば次のような方法が挙げられる。

(1) 別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法。

この方法では、現像活性が低いために現像時間が長く、更には画像を形成し難いなどの問題があった。

(2) 有機銀塩の調製中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加して有機銀塩中に感光性ハロゲン化銀を含有させる方法。

いわゆるコンバージョン法である。この方法では、予め感光性ハロゲン化銀を作製しないため、ハロゲン化銀に対して化学増感などの操作ができず、高感度を



得ることが困難である。

#### 【 0 0 2 1 】

そこで、本発明においては、有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製するという方法を案出した。この方法により調製したハロゲン化銀含有の有機銀塩を用いると、現像活性を損なわず、かつ感度も良好なものとなる。

#### 【 0 0 2 2 】

予め調製されたハロゲン化銀を該非感光性有機銀塩の調製の過程で混合するのであれば、どのような方法で作製されても良い。特に、この調製過程における温度が20～70℃、好ましくは30～65℃、更に好ましくは35～60℃で作製され、混合の攪拌時間が1～30分、好ましくは1～20分、更に好ましくは3～8分であると、上記性能が良好なものとなる。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 4) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

#### 【 0 0 2 4 】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上80 nm以下であり、さらに5 nm以上50 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは5 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均を

いう。

#### 【0025】

##### 5) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀 1 モルに対して 0.5 モル%以上 15 モル%以下、好ましくは 0.5 モル%以上 12 モル%以下、10 モル%以下であることがさらに好ましい。1 モル%以上 9 モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは 1 モル%以上 7 モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

#### 【0026】

##### 6) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14 面体粒子、12 面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12 面体粒子、14 面体粒子、と平板状粒子が好ましい。本発明におけるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R. L. JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol. 28 (1980) の p164-Fig1 に示されているような接合粒子が挙げられる。同 Fig. 1 に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い [100] 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては 50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数 [100] 面の比率は増感色素の吸着における [111] 面と [100] 面との吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985 年) に記載の方法により求めることができる。

#### 【0027】

##### 7) 重金属

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1～18 族までを示

す)の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モルから $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

## 【0028】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

## 【0029】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

## 【0030】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

## 【0031】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$

モル以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル以上 $1 \times 10^{-3}$ モル以下である。

## 【 0 0 3 2 】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 9 6 質量%を添加した後から開始してもよく、9 8 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、9 9 質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 ( I I ) の銀塩は、A g I よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

## 【 0 0 3 4 】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平 1 1 - 8 4 5 7 4 号段落番号 0 0 4 6 ~ 0 0 5 0、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 0 2 5 ~ 0 0 3 1、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号段落番号 0 2 4 2 ~ 0 2 5 0 に記載されている。

## 【 0 0 3 5 】

## 8) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗

布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。ここでの分子量とはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のスチレン換算により算出した数平均分子量をいう。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

## 【0036】

## 9) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

## 【0037】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチルーN'-（4-メチルー2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソーオキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

## 【0038】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489

号、同 4 4 - 1 5 7 4 8 号、特開平 4 - 2 5 8 3 2 号、同 4 - 1 0 9 3 4 0 号、同 4 - 2 7 1 3 4 1 号、同 5 - 4 0 3 2 4 号、同 5 - 1 1 3 8 5 号、特願平 4 - 2 0 2 4 1 5 号、同 4 - 3 3 0 4 9 5 号、同 4 - 3 3 3 0 3 0 号、同 5 - 4 2 0 3 号、同 5 - 4 2 0 4 号、同 5 - 1 0 6 9 7 7 号、同 5 - 2 3 6 5 3 8 号、同 5 - 2 4 1 6 4 2 号、同 5 - 2 8 6 9 1 6 号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

## 【 0 0 3 9 】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド、N，N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭 4 6 - 4 5 5 3 号、同 5 2 - 3 4 4 9 2 号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平 4 - 2 2 4 5 9 5 号、同 4 - 2 7 1 3 4 1 号、同 4 - 3 3 3 0 4 3 号、同 5 - 3 0 3 1 5 7 号、同 6 - 2 7 5 7 3 号、同 6 - 1 7 5 2 5 8 号、同 6 - 1 8 0 4 7 8 号、同 6 - 2 0 8 1 8 6 号、同 6 - 2 0 8 1 8 4 号、同 6 - 3 1 7 8 6 7 号、同 7 - 1 4 0 5 7 9 号、同 7 - 3 0 1 8 7 9 号、同 7 - 3 0 1 8 8 0 号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

## 【 0 0 4 1 】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチルジイソプロピルフォ

スフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(ジ)テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

## 【0042】

特に本発明におけるカルコゲン増感では、セレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

## 【0043】

金増感においては、P. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。またP. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

## 【 0 0 4 4 】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントテルル増感、金硫黄セレントテルル増感である。

## 【 0 0 4 5 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。

## 【 0 0 4 6 】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8} \sim 10^{-1}$  モル、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル  $\sim 10^{-2}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル  $\sim 5 \times 10^{-3}$  モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、pA g としては 8 以下、好ましくは 7.0 以下より 6.5 以下、とくに 6.0 以下、および pA g が 1.5 以上、好ましくは 2.0 以上、特に好ましくは 2.5 以上の条件であり、pH としては 3  $\sim$  10、好ましくは 4  $\sim$  9、温度としては 20  $\sim$  95℃、好ましくは 25  $\sim$  80℃ 程度である。

## 【 0 0 4 7 】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の pH を 8 以上また



は  $pAg$  を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル～ $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-2}$  モルである。

【 0 0 4 8 】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 2 9 3, 9 1 7 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は未化学増感でもよいが、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも 1 つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【 0 0 4 9 】

1 0) 1 電子酸化体が後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1 電子酸化されて 1 電子酸化体が後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。

1 電子酸化されて 1 電子酸化体が後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは異化のタイプ 1 ～ 5 から選ばれる化合物である。

【 0 0 5 0 】

(タイプ 1) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

【 0 0 5 1 】

(タイプ 2) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物。

【 0 0 5 2 】

(タイプ3) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成過程を経た後に、さらに1電子又はそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0053】

(タイプ4) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子又はそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0054】

(タイプ5)  $X-Y$ で表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く $X-Y$ 結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0055】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。

より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。

【0056】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。

タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上（好ましくは3電子以上）の電子を放出し得る化合物である。言い換えればさらに2電子以上（好ましくは3電子以上）酸化され得る化合物である。

【0057】

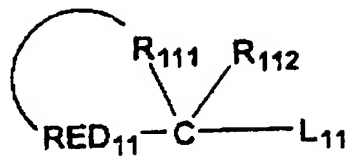
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

【 0 0 5 8 】

一般式 (A)

【 化 2 】

一般式 (A)

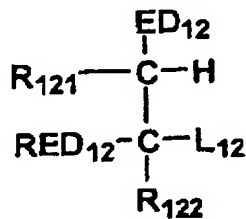


【 0 0 5 9 】

一般式 (B)

【 化 3 】

一般式 (B)



【 0 0 6 0 】

一般式 (A) において  $RED_{11}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $L_{11}$  は脱離基を表す。

$R_{112}$  は水素原子または置換基を表す。

$R_{111}$  は炭素原子 (C) および  $RED_{11}$  と共に、特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

ここに特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造とは、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。

【 0 0 6 1 】

一般式 (B) において  $RED_{12}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $L_{12}$  は、脱離基を表す。

$R_{121}$  および  $R_{122}$  は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 $ED_{12}$  は電子供与性基を表す。

一般式 (B) において  $R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{121}$  と  $R_{122}$ 、または  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0062】

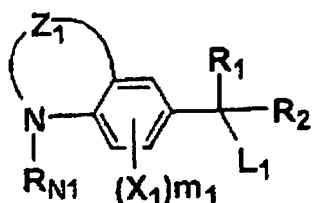
これら化合物は一般式 (A) または一般式 (B) の、 $RED_{11}$  または  $RED_{12}$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に  $L_{11}$  または  $L_{12}$  を結合開裂反応により離脱することで、即ち C (炭素原子) -  $L_{11}$  結合または C (炭素原子) -  $L_{12}$  結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

【0063】

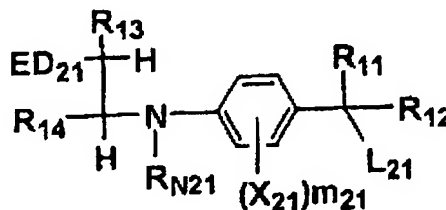
一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

【化 4】

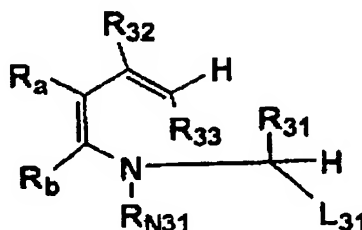
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0064】

一般式 (1) において  $Z_1$  は窒素原子およびベンゼン環の 2 つの炭素原子と共に 6 員環を形成し得る原子団を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{N1}$  はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $X_1$  はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_1$  は 0 ~ 3 の整数

を表し、 $L_1$ は脱離基を表す。

一般式(2)において $ED_{21}$ は電子供与性基を表し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $X_{21}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_{21}$ は0～3の整数を表し、 $L_{21}$ は脱離基を表す。

$R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$ および $ED_{21}$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

一般式(3)において $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{N31}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $L_{31}$ は脱離基を表す。

但し、 $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ および $R_b$ は互いに結合して芳香族環を形成する。

#### 【0065】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に $L_1$ 、 $L_{21}$ 、または $L_{31}$ を結合開裂反応により離脱することで、即ちC(炭素原子)－ $L_1$ 結合、C(炭素原子)－ $L_{21}$ 結合、またはC(炭素原子)－ $L_{31}$ 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

#### 【0066】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において $RED_{11}$ で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述する $R_{111}$ と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。

例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、イン

ドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンゾチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上RED<sub>11</sub>は1価基名として記述する)。

これらは置換基を有していてもよい。

#### 【0067】

置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0068】

一般式 (A) において  $L_{11}$  は、 $RED_{11}$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後に初めて結合開裂により脱離し得る脱離基を表し、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または  $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$  基を表す。

【0069】

$L_{11}$  がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしては具体的にアルカリ金属イオン ( $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ )、アルカリ土類金属イオン ( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ )、重金属イオン ( $Ag^+$ 、 $Fe^{2+/3+}$ )、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

$L_{11}$  がシリル基を表す時、シリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、ここにアルキル基とはメチル、エチル、ベンジル、*t*-ブチル基等が、またアリール基とはフェニル基などが挙げられる。

【0070】

$L_{11}$  がトリアリールホウ素アニオンを表す時、アリール基として好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基で、置換基としては  $RED_{11}$  が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

$L_{11}$  がトリアルキルスタニル基またはトリアルキルゲルミル基を表す時、ここにアルキル基とは炭素数 1～24 の、直鎖、分岐、または環状のアルキル基で、置換基を有していてもよく、置換基としては  $RED_{11}$  が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

【0071】

$L_{11}$  が  $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$  基を表す時、ここに  $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに置換基を有していてもよい。

置換基としては  $RED_{11}$  が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

但し、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子またはアルキル基を表すことはない。

$R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリアル基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、*N*-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、*N*-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、*N*-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

#### 【0072】

$-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基として好ましくは、トリチル基、トリ- (*p*-ヒドロキシフェニル)メチル基、1,1-ジフェニル-1-(*p*-ジメチルアミノフェニル)メチル基、1,1-ジフェニル-1-(メチルチオ)メチル基、1-フェニル-1,1-(ジメチルチオ)メチル基、1,3-ジチオラン-2-イル基、2-フェニル-1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、2-フェニル-1,3-ジチアン-2-イル基、2-メチル-1,3-ジチアン-2-イル基、*N*-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、2-メチル-3-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、*N*-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基、1,1-ジフェニル-1-ジメチルアミノメチル基、1,1-ジフェニル-1-モルホリノメチル基等が挙げられる。

また、 $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基が、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)から  $L_{11}$ を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。



## 【0073】

一般式 (A) において  $R_{112}$  は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。 $R_{112}$  が炭素原子に置換可能な置換基を表す時、ここに置換基とは具体的に、 $RED_{11}$  が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。

但し  $R_{112}$  が  $L_{11}$  と同じ基を表すことはない。

## 【0074】

一般式 (A) において  $R_{111}$  は炭素原子 (C) および  $RED_{11}$  と共に、特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

ここに  $R_{111}$  が形成する特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造とは、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。

ここにヒドロ体とは、芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) に内在する炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは 2 つの炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味し、ヘキサヒドロ体とは 3 つの炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味し、オクタヒドロ体とは 4 つの炭素-炭素 2 重結合 (または炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

## 【0075】

具体的には、単環の 5 員環の場合の例としてはピロール環、イミダゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環等が挙げられる。

6 員環の単環の場合の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の芳香族環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体が挙げられ、例えばピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環等が挙げられる。

6 員環の縮合環の場合の例としてはナフタレン環、キノリン環、イソキノリン

環、キナゾリン環、キノキサリン環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環等が挙げられる。

3環性化合物の場合の例としてはカルバゾール環のテトラヒドロ体のテトラヒドロカルバゾール環やフェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。

#### 【0076】

これらの環構造はさらに置換されていてもよく、その置換基の例としては  $RE_{D_{11}}$  が有していてもよい置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

これらの環構造の置換基どおしがさらに連結して環を形成していてもよく、ここに新たに形成される環は非芳香族の炭素環またはヘテロ環である。

#### 【0077】

次に本発明における一般式 (A) で表される化合物の好ましい範囲を説明する。

一般式 (A) において  $L_{11}$  は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

塩のカウンターイオンとして好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン（特に  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  イオン）が最も好ましい。

#### 【0078】

$L_{11}$  が水素原子を表す時、一般式 (A) で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。

この塩基部位の作用により、一般式 (A) で表される化合物が酸化された後、 $L_{11}$  で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

#### 【0079】

ここに塩基とは、具体的に約 1 ～ 約 10 の  $pK_a$  を示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類（ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など）、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸

類（活性メチレンアニオンなど）、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート（ $-\text{COO}^-$ ）、サルフェート（ $-\text{SO}_3^-$ ）、またはアミノオキシド（ $>\text{N}^+(\text{O}^-)$ ）などが挙げられる。

好ましくは約1～約8の $\text{pK}_a$ を示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノオキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。

これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

これら塩基は、任意の位置で一般式（A）で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式（A）の $\text{RED}_{11}$ 、 $\text{R}_{111}$ 、 $\text{R}_{112}$ の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

#### 【0080】

$\text{L}_{11}$ が水素原子を表す時、該水素原子と塩基部位は8個以下の原子団で連結されていることが好ましい。さらには5個以上、8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。

ここで連結原子団としてカウントされるのは、塩基部位の中心的原子（すなわちアニオンを有する原子または孤立電子対を有する原子）と該水素原子とを共有結合で連結する原子団であり、例えばカルボキシレートの場合には $-\text{C}-\text{O}^-$ の2原子がカウントされ、サルフェートの場合には $\text{S}-\text{O}^-$ の2原子がカウントされる。

また、一般式（A）のCで表される炭素原子も、その数に加えられる。

#### 【0081】

一般式（A）において、 $\text{L}_{11}$ が水素原子を表し、 $\text{RED}_{11}$ がアニリン類を表し、かつその窒素原子が $\text{R}_{111}$ と6員の単環の飽和の環構造（ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、セレノモルホリン環など）を形成する時、該化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有することが好ましく、また同時に該化合物は分子内に内在する塩基部位を有し、その塩基部位と該水素原子とが8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。

## 【0082】

一般式(A)において $RED_{11}$ は、好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関してはテトラヒドロキノリニル基、テトラヒドロキノキサリニル基、テトラヒドロキナゾリニル基、インドリル基、インドレニル基、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ベンゾチアゾリニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾイミダゾリニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

さらに好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）である。

ここで $RED_{11}$ がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの電子供与性基（電子供与性基の数は、好ましくは4つ以下であり、より好ましくは1～3つ）を有していることが好ましい。

ここに電子供与性基とは即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など）である。

ここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

$RED_{11}$ がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンア

ミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

## 【0083】

一般式 (A) において  $R_{112}$  は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基（フェニル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など）、ヒドロキシ基、アルキルチオ基（メチルチオ基、ブチルチオ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

## 【0084】

一般式 (A) において  $R_{111}$  は好ましくは、炭素原子 (C) および  $RED_{11}$  と共に、以下の特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団である。即ち、単環の5員環の芳香族環であるピロール環、イミダゾール環のテトラヒドロ体に対応するピロリジン環、イミダゾリジン環等や、単環の6員環の芳香族環であるピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体（例えば、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環など）や、縮合環の6員環の芳香族環であるナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環のテトラヒドロ体に対応する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環などや、3環性の芳香族環であるカルバゾール環のテトラヒドロ体であるテトラヒドロカルバゾール環や、フェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環などが挙げられる。

$R_{111}$  が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、

ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環である。

## 【0085】

次に一般式 (B) について詳しく説明する。

一般式 (B) において  $RED_{12}$ 、 $L_{12}$  は、それぞれ一般式 (A) の  $RED_{11}$ 、 $L_{11}$  に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

但し、 $RED_{12}$  は下記の環状構造を形成する場合以外は 1 価基であり、具体的には  $RED_{11}$  で記載した 1 価基名の基が挙げられる。

$R_{121}$  および  $R_{122}$  は一般式 (A) の  $R_{112}$  に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 $ED_{12}$  は電子供与性基を表す。

$R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{121}$  と  $R_{122}$ 、または  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

## 【0086】

一般式 (B) において  $ED_{12}$  で表される電子供与性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など）、およびこれら電子供与性基で置換されたアリール基（例えば *p*-ヒドロキシフェニル基、*p*-ジアルキルアミノフェニル基、*o*，*p*-ジアルコキシフェニル基、4-ヒドロキシナフチル基など）である。

ここで活性メチン基とは、 $RED_{11}$  がアリール基を表すときの置換基として説明したものに同じである。

$ED_{12}$  として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれ

ら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基（例えば *p*-ヒドロキシフェニル基、*p*-ジアルキルアミノフェニル基、*o*-, *p*-ジアルコキシフェニル基等）が好ましい。

## 【0087】

一般式 (B) において  $R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{122}$  と  $R_{121}$ 、または  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 $R_{121}$  と  $RED_{12}$  とが環構造を形成するとき、その具体例としてはピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、インダン環、ペリリジン環、ペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-オキサジン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。

$ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とが環構造を形成するとき、 $ED_{12}$  は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。

$R_{122}$  と  $R_{121}$  とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

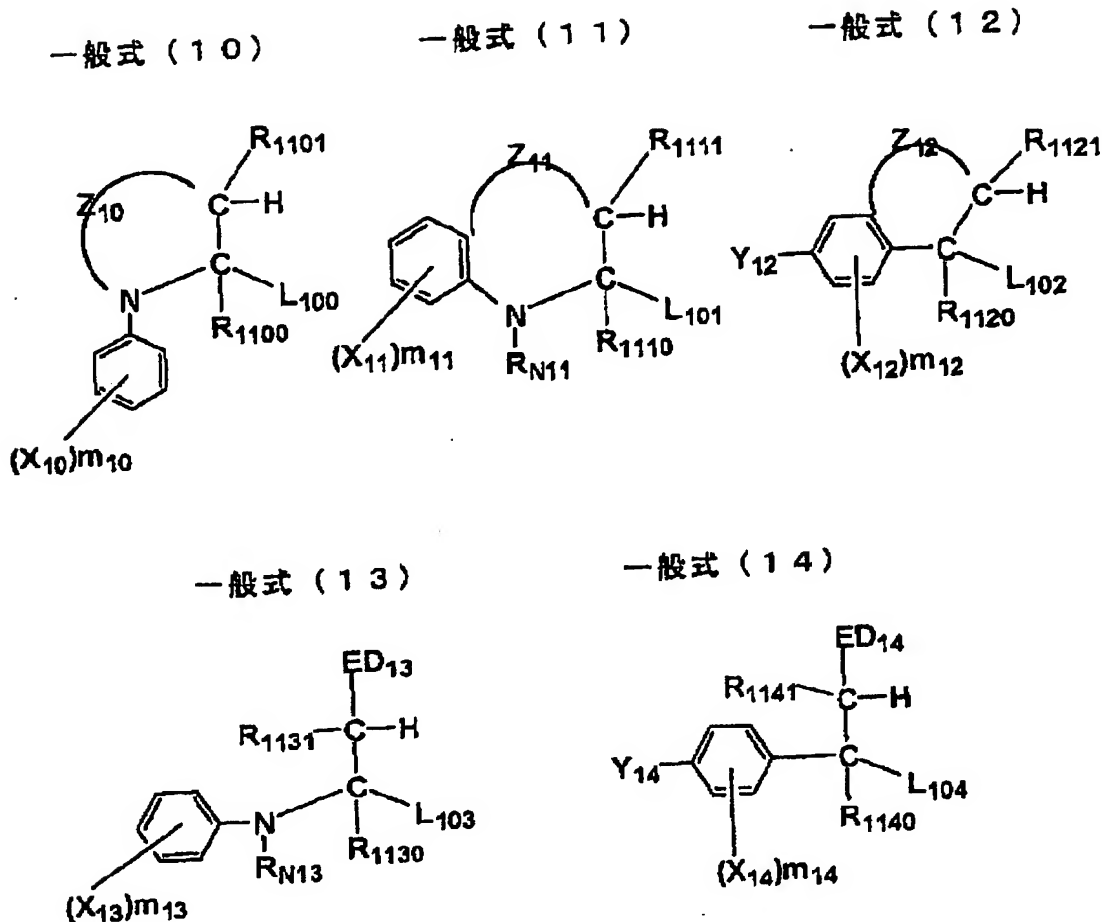
## 【0088】

本発明における一般式 (A) で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式 (10) ～ (12) で、また一般式 (B) で表される化合物のうち

さらに好ましいものは、以下の一般式(13)および(14)で表される。

【0089】

【化5】



【0090】

一般式(10)~(14)において、 $L_{100}$ 、 $L_{101}$ 、 $L_{102}$ 、 $L_{103}$ 、 $L_{104}$ は一般式(A)の $L_{11}$ に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

$R_{1100}$ と $R_{1101}$ 、 $R_{1110}$ と $R_{1111}$ 、 $R_{1120}$ と $R_{1121}$ 、 $R_{1130}$ と $R_{1131}$ 、 $R_{1140}$ と $R_{1141}$ は、それぞれ一般式(B)の $R_{122}$ と $R_{121}$ に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

$ED_{13}$ 、 $ED_{14}$ はそれぞれ一般式(B)の $ED_{12}$ と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

$X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ はそれぞれベンゼン環に置換可能な置換基を表



し、 $m_{10}$ 、 $m_{11}$ 、 $m_{12}$ 、 $m_{13}$ 、 $m_{14}$ はそれぞれ0～3の整数を表し、これらが複数の時、複数の $X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ は同じでも異なってもよい。

$Y_{12}$ および $Y_{14}$ はアミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基（ピロリル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジノ基、モルホリノ基など）、ヒドロキシ基、アルコキシ基を表す。

【0091】

$Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ は、特定の環構造を形成しうる非金属原子団を表す。

$Z_{10}$ が形成する特定の環構造とは、5員または6員の、単環もしくは縮合環の、含窒素芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体にあたる環構造で、具体的にはピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、などが例として挙げられる。

。

$Z_{11}$ が形成する特定の環構造とは、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

$Z_{12}$ が形成する特定の環構造とは、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0092】

$R_{N11}$ 、 $R_{N13}$ はそれぞれ水素原子、または窒素原子に置換可能な置換基である。

。

置換基としては具体的に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、複素環基、アシル基であり、好ましくはアルキル基、アリアル基である。

【0093】

$X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ で表されるベンゼン環に置換可能な置換基としては、一般式(A)の $RED_{11}$ が有していてもよい置換基の例と同じものが具体例として挙げられる。

好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、複素環基、アシル基、

アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、ニトロ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、スルファモイル基等である。

$m_{10}$ 、 $m_{11}$ 、 $m_{12}$ 、 $m_{13}$ 、 $m_{14}$ は好ましくは0～2であり、さらに好ましくは0または1である。

#### 【0094】

$Y_{12}$ および $Y_{14}$ は好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する5～6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基（特にジアルキルアミノ基）または窒素原子で置換する5～6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0095】

一般式（13）において $R_{1131}$ と $X_{13}$ 、 $R_{1131}$ と $R_{N13}$ 、 $R_{1130}$ と $X_{13}$ 、または $R_{1130}$ と $R_{N13}$ とが結合して、環状構造を形成していてもよい。

また一般式（14）において $R_{1141}$ と $X_{14}$ 、 $R_{1141}$ と $R_{1140}$ 、 $ED_{14}$ と $X_{14}$ 、または $R_{1140}$ と $X_{14}$ とが結合して、環状構造を形成していてもよい。

ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。一般式（13）において $R_{1131}$ と $X_{13}$ とが結合して環状構造を形成する場合、および $R_{1131}$ と $R_{N13}$ とが結合して環状構造を形成する場合は、環構造を形成しない場合と同様に、一般式（13）で表される化合物の好ましい例である。

一般式（13）において $R_{1131}$ と $X_{13}$ とで形成される環構造としては具体的に、インドリン環（この場合、 $R_{1131}$ は単結合を表すことになる）、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、2，3-ジヒドロベンゾ-1，4-

オキサジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-チアジン環、などが挙げられる。

特に好ましくはインドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

一般式(13)において $R_{1131}$ と $R_{N13}$ とで形成される環構造としては具体的に、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-オキサジン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、等が挙げられる。

特に好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

#### 【0096】

一般式(14)において $R_{1141}$ と $X_{14}$ とが結合して環状構造を形成する場合、および $ED_{14}$ と $X_{14}$ とが結合して環状構造を形成する場合は、環構造を形成しない場合と同様に、一般式(14)で表される化合物の好ましい例である。

一般式(14)において $R_{1141}$ と $X_{14}$ とが結合して形成する環状構造としては、インダン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、インドリン環などが挙げられる。

$ED_{14}$ と $X_{14}$ とが結合して形成する環状構造としては、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロシノリン環などが挙げられる。

#### 【0097】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{31}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)の $R_{112}$ と同義の基であ

り、その好ましい範囲もまた同じである。

$L_1$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{31}$ はそれぞれ独立に脱離基を表し、これは一般式(A)の $L_{11}$ について説明した中で具体例として挙げた基と同じ基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

$X_1$ 、 $X_{21}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、それぞれ独立に一般式(A)の $RED_{11}$ が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げらる。

$m_1$ 、 $m_{21}$ は0～3の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0または1である。

#### 【0098】

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ は水素原子または窒素原子に置換可能な置換基を表し、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式(A)の $RED_{11}$ が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

#### 【0099】

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。

置換基としては一般式(A)において $RED_{11}$ が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

#### 【0100】

一般式(1)において $Z_1$ は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表す。

$Z_1$ が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒド

ロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、これらは置換基を有していてもよい。

置換基としては、一般式 (A) の  $R_{112}$  が置換基を表す時の例と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0101】

一般式 (1) において  $Z_1$  は好ましくは窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共にテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環を形成する原子団を表す。

#### 【0102】

一般式 (2) において  $ED_{21}$  は電子供与性基を表し、これは一般式 (B) の  $D_{12}$  と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0103】

一般式 (2) において  $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$  および  $ED_{21}$  のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

ここで  $R_{N21}$  と  $X_{21}$  が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ベンゾ-1, 4-チアジン環などが挙げられる。

好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

#### 【0104】

一般式 (3) において  $R_{N31}$  がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$  および  $R_b$  は互いに結合して芳香族環を形成する。

ここに芳香族環とはアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）および芳香族ヘテロ環基（例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など）であり、アリール基が好ましい。

該芳香族環基は置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式 (1) における  $X_1$  が置換基を表す時に挙げた置換基と同じものが挙げられ、その好ま

しい範囲もまた同じである。

一般式(3)において $R_a$ および $R_b$ は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

#### 【0105】

一般式(3)において $R_{32}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに $R_{32}$ がヒドロキシ基を表す時、同時に $R_{33}$ が電子求引性基を表す場合も好ましい例の1つである。

ここに電子求引性基とは、アシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボニイミドイル基を意味し、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

#### 【0106】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴ってさらにもう1電子を放出し、言い換えればさらに1電子酸化され得る化合物である。

ここに結合開裂反応とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

#### 【0107】

但し、タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上(好ましくは2~6つ、より好ましくは2~4つ)有する化合物である。

より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。

吸着性基の数は、好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4が良い。吸着性基については後述する。

#### 【0108】

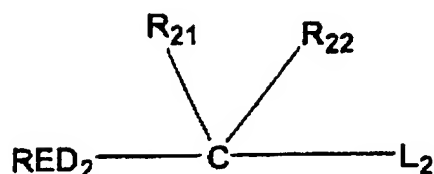
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

【0109】

一般式(C)

【化6】

一般式(C)



【0110】

ここに一般式(C)で表される化合物は、 $\text{RED}_2$ で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的に $\text{L}_2$ を結合開裂反応により離脱することで、即ちC(炭素原子)– $\text{L}_2$ 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

【0111】

一般式(C)において $\text{RED}_2$ は一般式(B)の $\text{RED}_{12}$ と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。

$\text{L}_2$ は一般式(A)の $\text{L}_{11}$ について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。

なお $\text{L}_2$ がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。

$\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ は水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)の $\text{R}_{112}$ と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

$\text{RED}_2$ と $\text{R}_{21}$ とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0112】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。

但し、該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。

置換基としては一般式 (A) の  $RED_{11}$  が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。

環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に対応する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられる。

#### 【0113】

好ましくは、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

#### 【0114】

次にタイプ 3 の化合物について説明する。

タイプ 3 の化合物は 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物であり、ここに結合形成過程とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

#### 【0115】

タイプ 3 の化合物は好ましくは、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

#### 【0116】



タイプ 3 の化合物が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体とはカチオンラジカル種であるが、そこからプロトンの脱離を伴って中性のラジカル種となる場合も在り得る。

この 1 電子酸化体（カチオンラジカル種もしくはラジカル種）が、同じ分子内に共存する炭素－炭素 2 重結合部位、炭素－炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位と反応し、炭素－炭素、炭素－窒素、炭素－硫黄、炭素－酸素などの原子間結合を形成して、分子内に新たな環構造を形成する。

その際同時に、もしくはその後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子が放出される点にタイプ 3 の化合物の特徴がある。

#### 【 0 1 1 7 】

さらに詳細に述べるとタイプ 3 の化合物は、1 電子酸化された後にこの結合形成反応により新たに環構造を有するラジカル種を生成するが、このラジカル種から直接もしくはプロトンの脱離を伴って、さらに 2 電子目の電子が放出され、酸化される特徴を有している。

#### 【 0 1 1 8 】

タイプ 3 の化合物にはさらに、そうして生成した 2 電子酸化体がある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接、プロトンの異動に伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。

あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに、直接その 2 電子酸化体から、さらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。

#### 【 0 1 1 9 】

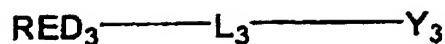
タイプ 3 の化合物は好ましくは、一般式 (D) で表される。

#### 【 0 1 2 0 】

一般式 (D)

【化 7】

一般式 (D)



【0121】

一般式 (D) において  $\text{RED}_3$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $\text{Y}_3$  は  $\text{RED}_3$  が 1 電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。

$\text{L}_3$  は  $\text{RED}_3$  と  $\text{Y}_3$  とを連結する連結基を表す。

【0122】

一般式 (D) において  $\text{RED}_3$  は、一般式 (B) の  $\text{RED}_{12}$  と同義の基を表す。

一般式 (D) において  $\text{RED}_3$  は、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3, 4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

$\text{RED}_3$  として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0123】

ここで  $\text{RED}_3$  がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも 1 つの電子供与性基を有していることが好ましい。

ここに電子供与性基とは、即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基、チオモルホリノ基など）である。

ここで活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。

ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0124】

RED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0125】

一般式(D)においてY<sub>3</sub>で表される反応性基が置換基を有する炭素-炭素2重結合または炭素-炭素3重結合を含む有機基を表す時、その置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数1～8）、アリール基（好ましくは炭素数6～12）、アルコシキカルボニル基（好ましくは炭素数2～8）、カルバモイル基、アシル基、電子供与性基などである。

ここに電子供与性基とは、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8）、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（好ましくは炭素数1～8）、アリールアミノ基（好ましくは炭素数6～12）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数2～6）、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、ア

ルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8）、アリアルチオ基（好ましくは炭素数6～12）、およびこれらの基を置換基に有するアリアル基（アリアル部分の炭素数は好ましくは6～12）である。

ヒドロキシ基がシリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる。炭素-炭素2重結合部位および炭素-炭素3重結合部位の例としては、ビニル基、エチニル基が挙げられる。

#### 【0126】

$Y_3$ が置換基を有する炭素-炭素2重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてより好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

#### 【0127】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、 $Y_3$ は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。

さらにこの場合に、該 $C_1$ 炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合 $Y_3$ は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。

このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

#### 【0128】

$Y_3$ が置換基を有する炭素-炭素3重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイ

ル基、電子供与基などが好ましく、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

## 【0129】

$Y_3$ が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

## 【0130】

$Y_3$ がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

## 【0131】

一般式(D)において $Y_3$ で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。

さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。

ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

## 【0132】

一般式(D)において $Y_3$ で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、一般式(D)において $RED_3$ で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式(D)で表される化合物の好ましい例

である。

#### 【0133】

一般式 (D) において  $L_3$  は、 $RED_3$  と  $Y_3$  とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$  の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。

ここに  $R_N$  は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

$L_3$  で表される連結基は置換基を有していてもよい。

置換基としては、一般式 (A) の  $RED_{11}$  が有していてもよい置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

$L_3$  で表される連結基は、 $RED_3$  および  $Y_3$  で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の 1 個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

#### 【0134】

一般式 (D) の  $L_3$  で表される基は、一般式 (D) の  $RED_3$  が酸化されて生成するカチオンラジカル種 ( $X^{+\cdot}$ )、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種 ( $X\cdot$ ) と、一般式 (D) の  $Y_3$  で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 $L_3$  を含めて 3～7 員の環状構造を形成しうることが好ましい。

この為にはラジカル種 ( $X^{+\cdot}$  または  $X\cdot$ )、 $Y$  で表される反応性基、および  $L$  が、3～7 個の原子団で連結されていることが好ましい。

#### 【0135】

$L_3$  の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-C(=O)-$  基、 $-O-$  基、 $-NH-$  基、 $-N$ （アルキル基）基、およびこれらの基の組み合わせからなる 2 価の連結基が挙げられる。

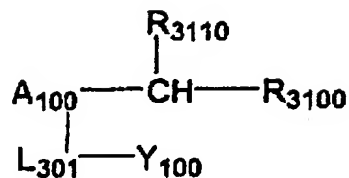
#### 【0136】

一般式 (D) で表される化合物のうち、好ましい化合物は、以下の一般式 (D-1)～(D-4) によって表される。

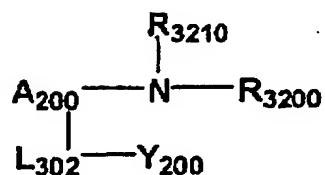
#### 【0137】

【化 8】

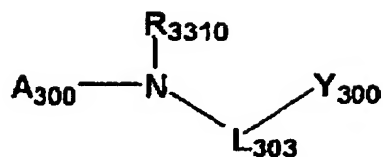
一般式 (D-1)



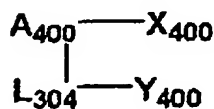
一般式 (D-2)



一般式 (D-3)



一般式 (D-4)



【0138】

一般式 (D-1) ~ (D-4) において  $A_{100}$ 、 $A_{200}$ 、 $A_{400}$  はアリーレン基または2価のヘテロ環基を表し、 $A_{300}$  はアリール基またはヘテロ環基を表わす。

これらの環基の好ましい範囲は一般式 (D) の  $RED_3$  の好ましい範囲と同じである。

$L_{301}$ 、 $L_{302}$ 、 $L_{303}$ 、 $L_{304}$  は連結基を表し、これは一般式 (D) の  $L_3$  と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

$Y_{100}$ 、 $Y_{200}$ 、 $Y_{300}$ 、 $Y_{400}$  は反応性基を表し、これは一般式 (D) の  $Y_3$  と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。

$R_{3100}$ 、 $R_{3110}$ 、 $R_{3200}$ 、 $R_{3210}$ 、 $R_{3310}$  は水素原子または置換基を表す。

$R_{3100}$ 、 $R_{3110}$ は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基である。

$R_{3200}$ 、 $R_{3310}$ は好ましくは水素原子である。

$R_{3210}$ は好ましくは置換基であり、置換基として好ましくはアルキル基またはアリール基である。

$R_{3110}$ は $A_{100}$ と、 $R_{3210}$ は $A_{200}$ と、 $R_{3310}$ は $A_{300}$ と、それぞれ結合して環構造を形成していてもよい。

ここに形成される環構造として好ましくは、テトラリン環、インダン環、テトラヒドロキノリン環、インドリン環などである。

$X_{400}$ はヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基を表し、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基で、より好ましくはメルカプト基である。

【 0 1 3 9 】

一般式 (D-1) ~ (D-4) のうち、より好ましい化合物は、一般式 (D-2)、(D-3)、(D-4) で表される化合物である。

さらに好ましくは一般式 (D-2) または (D-3) で表される化合物である。

【 0 1 4 0 】

次にタイプ 4 の化合物について説明する。

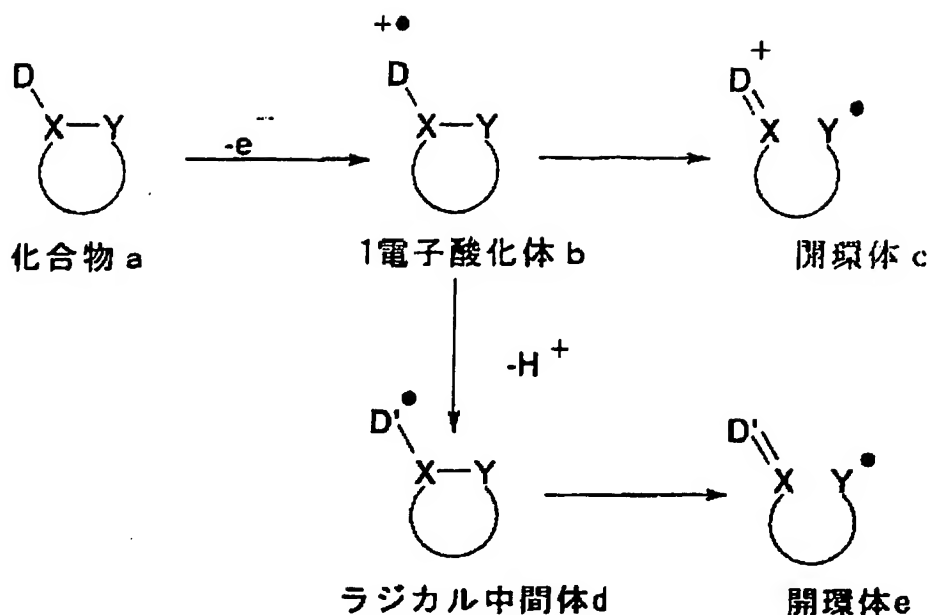
タイプ 4 の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が 1 電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。

タイプ 4 の化合物は 1 電子酸化を受けた後に環構造が開裂する。ここで言う環の開裂反応は、下記で表される形式のものを指す。

【 0 1 4 1 】



【化9】



【0142】

式中、化合物 a はタイプ 4 の化合物を表す。

化合物 a 中、D は還元性基を表し、X、Y は環構造中の 1 電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。

まず、化合物 a が 1 電子酸化されて 1 電子酸化体 b を生成する。ここから D-X の単結合が 2 重結合になると同時に X-Y の結合が切断され開環体 c が生成する。あるいはまた 1 電子酸化体 b からプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体 d が生成し、ここから同様に開環体 e を生成する経路をとる場合もある。

このように生成した開環体 c または e から、引き続きさらに 1 つ以上の電子が放出される点に、この化合物の特徴がある。

【0143】

タイプ 4 の化合物が有する環構造とは、3～7 員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。

好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは 3 員環あるいは 4 員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。

より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。

環構造は置換基を有していても良い。

【0144】

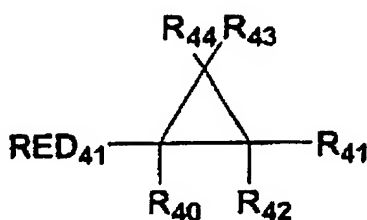
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0145】

一般式(E)

【化10】

一般式(E)

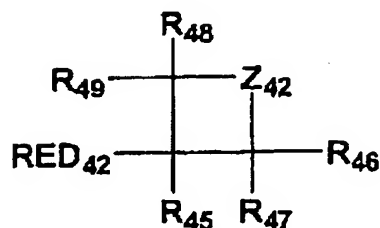


【0146】

一般式(F)

【化11】

一般式(F)



【0147】

一般式(E)および一般式(F)においてRED<sub>41</sub>およびRED<sub>42</sub>は、それぞれ一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じであ

る。R<sub>40</sub>～R<sub>44</sub>およびR<sub>45</sub>～R<sub>49</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としてはRED<sub>12</sub>が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

一般式(F)においてZ<sub>42</sub>は、-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-, -NR<sub>423</sub>-, または-O-を表す。ここにR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R<sub>423</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

#### 【0148】

一般式(E)においてR<sub>40</sub>は、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基であり、特に好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

#### 【0149】

R<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R<sub>41</sub>とR<sub>42</sub>、あるいはR<sub>43</sub>とR<sub>44</sub>がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

#### 【0150】

ここで言うドナー性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、活性メチン基、あるいはRED<sub>41</sub>およびRED<sub>42</sub>として好ましい基の群から選ばれる基である。

ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基(単環でも縮環でもよい)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基(ここでは電子供与性基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミ

ノ基、ヘテロ環アミノ基、または窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基を表す) が用いられる。

より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基(ここでは芳香族ヘテロ環はインドール環、ピロール環、カルバゾール環を表す)、電子供与性基で置換されたフェニル基(ここでは特に3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す) が用いられる。

特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基(ここでは3-インドリル基を表す)、電子供与性基で置換されたフェニル基(ここでは特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す) が用いられる。

電子求引性基は、既に活性メチン基についての説明の中で説明したものと同一である。

#### 【0151】

一般式(F)において $R_{45}$ の好ましい範囲は、上述の一般式(E)の $R_{40}$ のそれと同じである。

$R_{46} \sim R_{49}$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、メルカプト基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。

特に好ましい $R_{46} \sim R_{49}$ は、 $Z_{42}$ が $-CR_{420}R_{421}-$ で表される基の場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基であり、 $Z_{42}$ が $-NR_{423}-$ を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基であり、 $Z_{42}$ が $-O-$ を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

#### 【0152】

$Z_{42}$ として好ましくは $-CR_{420}R_{421}-$ または $-NR_{423}-$ であり、より好ましくは $-NR_{423}-$ である。

$R_{420}$ 、 $R_{421}$ は好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基である。

$R_{423}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、アリル基、フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チアゾリル基である。

#### 【0153】

$R_{40} \sim R_{49}$ および $R_{420}$ 、 $R_{421}$ 、 $R_{423}$ の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。

またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位( $RED_{41}$ 、 $RED_{42}$ あるいは $Z_{42}$ )と結合して環を形成していても良い。

#### 【0154】

本発明におけるタイプ1、3、4の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」であることが好ましい。

本発明におけるタイプ1、3、4の化合物は、より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。

タイプ2の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物」である。

タイプ1～4の化合物はさらに好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

#### 【0155】

本発明におけるタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基で

あり、具体的には、メルカプト基（またはその塩）、チオン基（ $-\text{C}(=\text{S})-$ ）、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。

但し、本発明におけるタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

#### 【0156】

吸着性基としてメルカプト基（またはその塩）とは、メルカプト基（またはその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基（またはその塩）の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。

ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。

また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていててもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。

アルキル基としては炭素数1～30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニ

ウムイオンなどが挙げられる。

【0157】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは $-C(=S)-NH-$ 基）、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。

ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルピツール酸基、2-チオキソーオキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0158】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0159】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀（ $>N Ag$ ）を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-S-$ ”基または“ $-Se-$ ”基または“ $-Te-$ ”基または“ $=N-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。

好ましくは前者である。

## 【0160】

吸着性基としてスルフィド基とは、“-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル（またはアルキレン）-S-アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）-S-アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）-S-アリール（またはアリーレン）の部分構造を有する基である。

さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となっていてよい。

環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環または1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環（チオモルホリン環）などを含む基が挙げられる。

スルフィド基として特に好ましくはアルキル（またはアルキレン）-S-アルキル（またはアルキレン）の部分構造を有する基である。

## 【0161】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。

但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団（例えばシアニン発色団）の一部となることはない。

ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。

4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。

これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好まし



くはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【 0 1 6 2 】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$  基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【 0 1 6 3 】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平 1 1 - 9 5 3 5 5 号の明細書 4 ~ 7 頁に記載されているものが挙げられる。

【 0 1 6 4 】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば 2 -メルカプトチアジアゾール基、3 -メルカプト-1, 2, 4 -トリアゾール基、5 -メルカプトテトラゾール基、2 -メルカプト-1, 3, 4 -オキサジアゾール基、2 -メルカプトベンズオキサゾール基、2 -メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5 -ジメチル-1, 2, 4 -トリアゾリウム-3 -チオレート基など）、またはイミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。

特に好ましくは、5 -メルカプトテトラゾール基、3 -メルカプト-1, 2, 4 -トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3 -メルカプト-1, 2, 4 -トリアゾール基、および 5 -メルカプトテトラゾール基である。

【 0 1 6 5 】

これらの化合物のうち、分子内に 2 つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。

ここにメルカプト基 ( $-SH$ ) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。

このような化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基

を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

## 【0166】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素テロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

## 【0167】

吸着性基は、一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においては、 $RED_{11}$ 、 $RED_{12}$ 、 $RED_2$ 、 $RED_3$ に、一般式(E)、(F)においては、 $RED_{41}$ 、 $R_{41}$ 、 $RED_{42}$ 、 $R_{46} \sim R_{48}$ に、一般式(1)～(3)においては、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{31}$ 、 $L_1$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{31}$ を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式(A)～(F)全て、 $RED_{11} \sim RED_{42}$ に置換されていることがより好ましい。

## 【0168】

分光増感色素の部分構造とは、分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。

分光増感色素の部分構造は、一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)

）のどこに置換されていてもよいが、一般式（A）～（D）においては、RED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式（E）、（F）においては、RED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub>～R<sub>48</sub>に、一般式（1）～（3）においては、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式（A）～（F）全て、RED<sub>11</sub>～RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。

好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。

代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。

前記リサーチディスクロージャー、もしくはF. M. HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。

さらに特開平11-95355号（米国特許6,054,260号）の明細書7～14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

#### 【0169】

本発明におけるタイプ1～4の化合物は、その総炭素数が10～60の範囲のものが好ましい。より好ましくは10～50、さらに好ましくは11～40であり、特に好ましくは12～30である。

#### 【0170】

本発明におけるタイプ1～4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。

この酸化電位は好ましくは0 Vより高く、より好ましくは0.3 Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4 V、より好ましくは約0.3～約1.0 Vの範囲である。

## 【0171】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1 Mの過塩素酸リチウムを含む）＝80％：20％（容量％）の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V／秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

## 【0172】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5 V～-2 Vであり、より好ましくは-0.7 V～2 Vであり、さらに好ましくは-0.9 V～-1.6 Vである。

## 【0173】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。

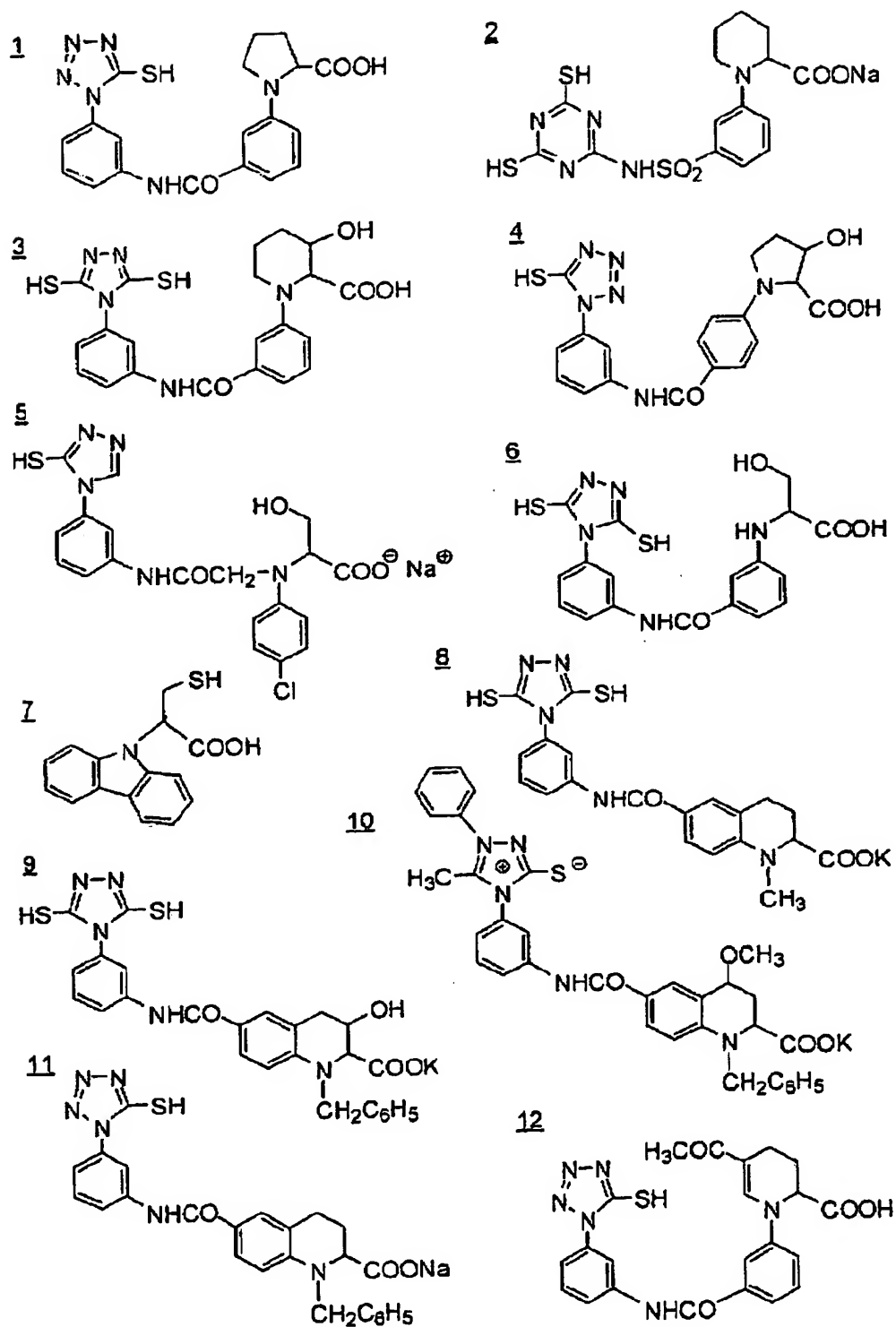
2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

## 【0174】

以下に本発明におけるタイプ1～4の化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

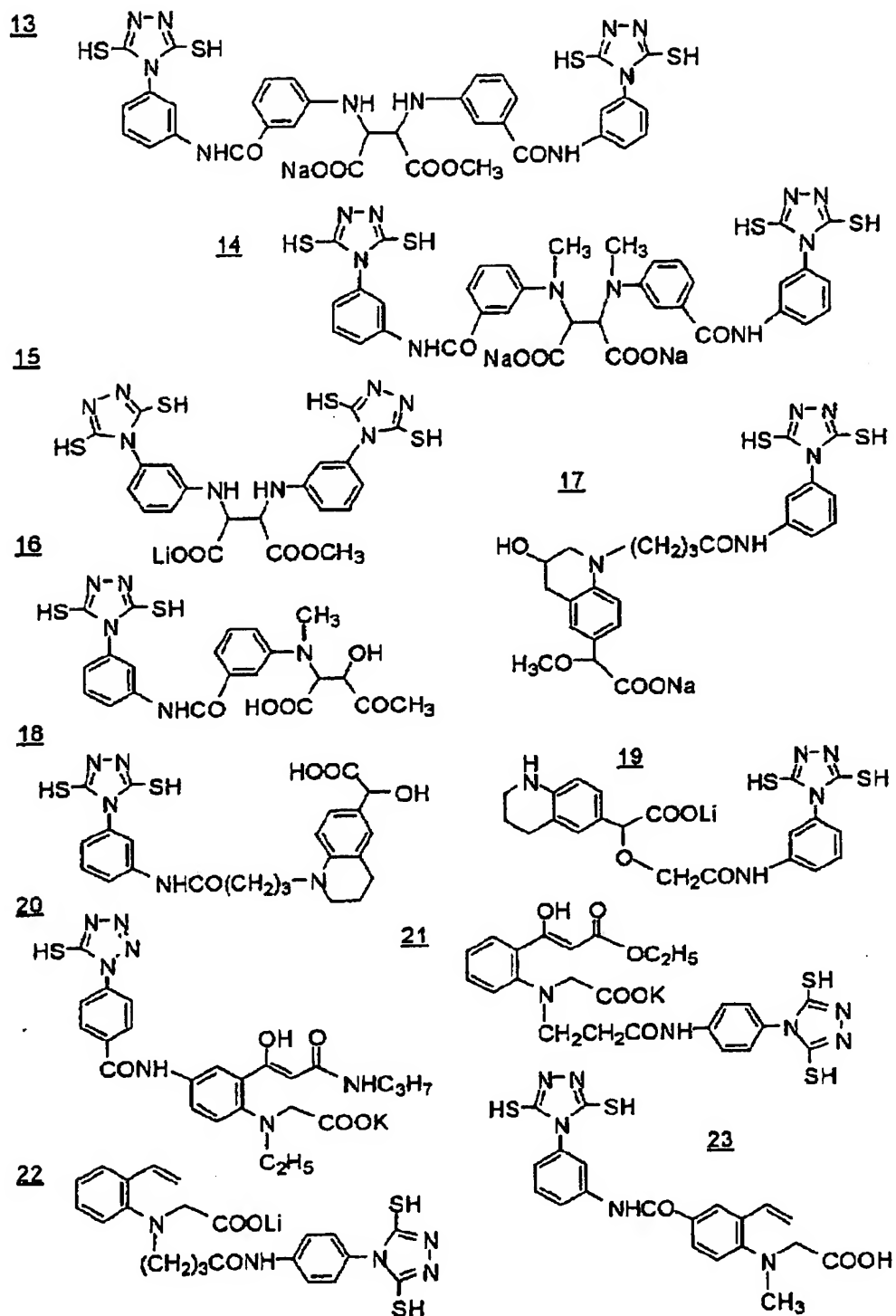
## 【0175】

【化 1 2】



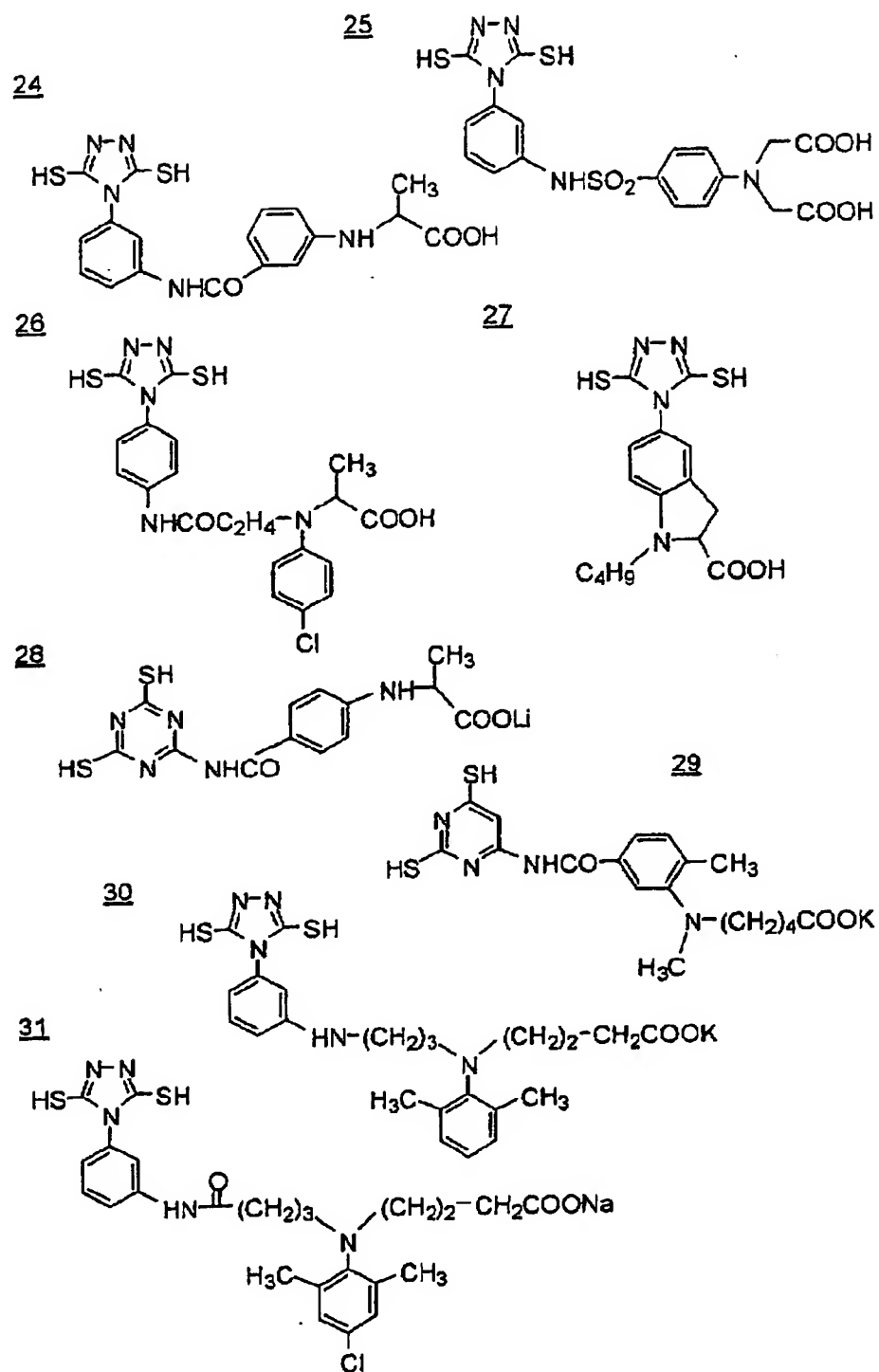
【 0 1 7 6 】

【化 13】



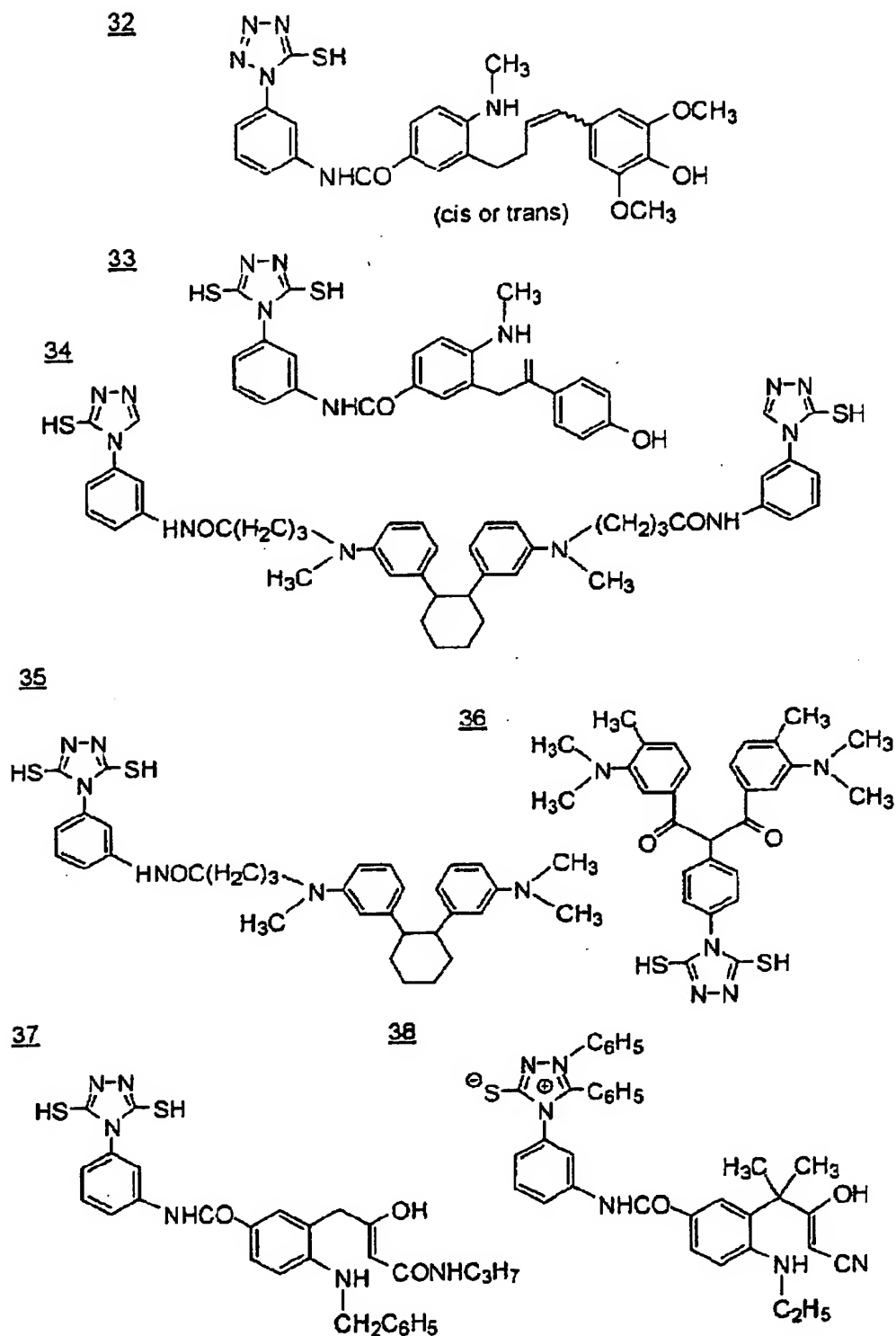
【0177】

【化 14】



【0178】

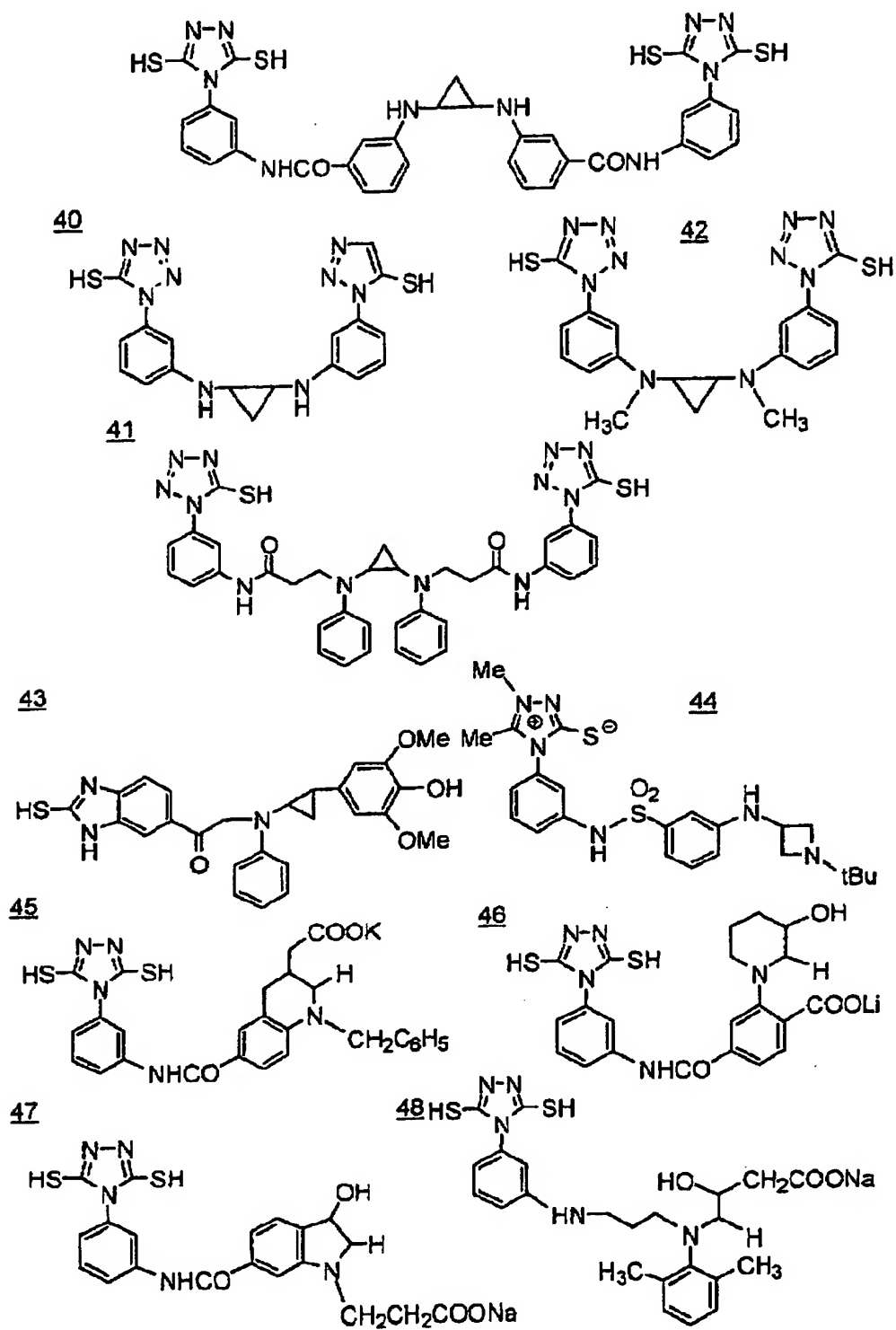
【化 15】



【0179】

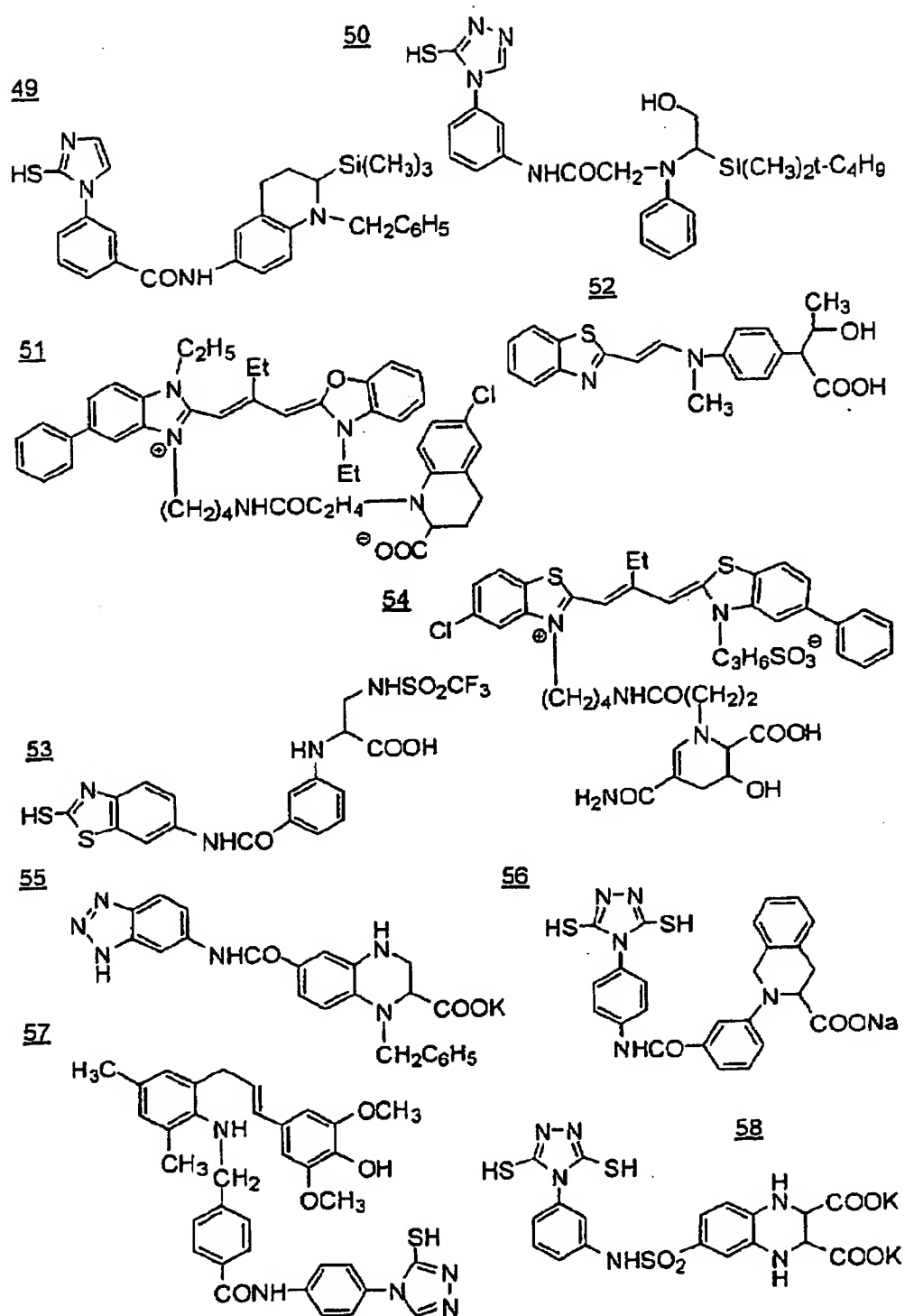


【化16】



【0180】

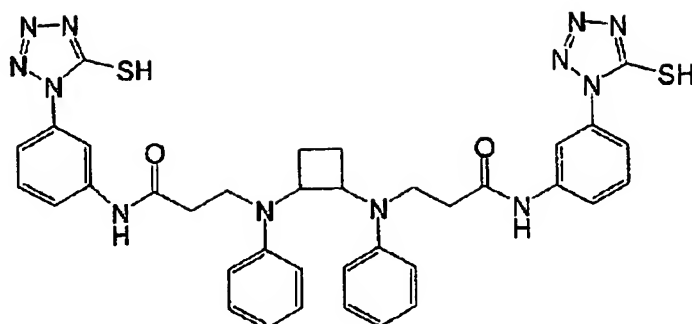
【化 17】



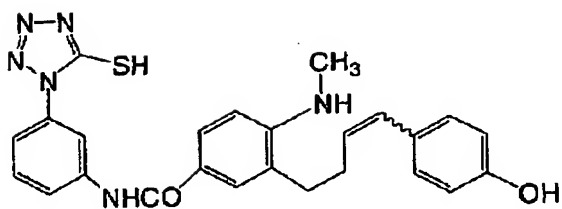
【0181】

【化 18】

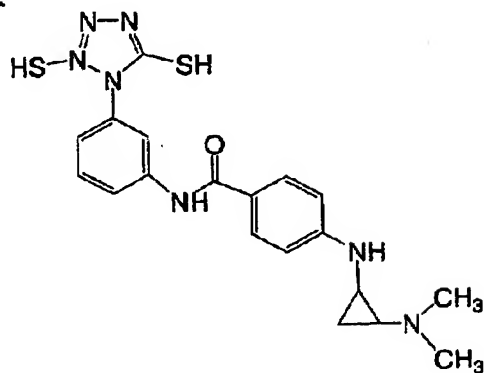
59



60



61



【0182】

本発明におけるタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号において、詳細に説明した化合物と同じものである。

これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明におけるタイプ1～4の化合物の具体例として挙げることができる。

また本発明におけるタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

【0183】

次にタイプ5の化合物について説明する。

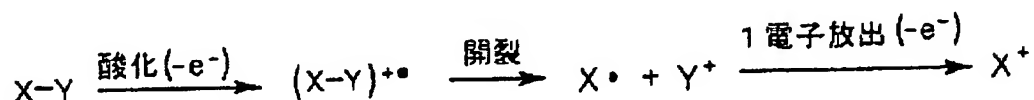
タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続

く X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物である。

このようなタイプ 5 の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0184】

【化19】



【0185】

タイプ 5 の化合物は、好ましくはその酸化電位が 0 ~ 1.4 V であり、より好ましくは 0.3 V ~ 1.0 V である。

また上記反応式において生成するラジカル X・の酸化電位は -0.7 V ~ -2.0 V であることが好ましく、-0.9 V ~ -1.6 V がより好ましい。

【0186】

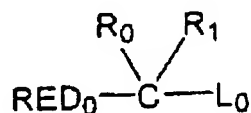
タイプ 5 の化合物は、好ましくは一般式 (G) で表される。

【0187】

一般式 (G)

【化20】

一般式 (G)



【0188】

一般式 (G) において RED<sub>0</sub> は還元性基を表し、L<sub>0</sub> は脱離基を表し、R<sub>0</sub> および R<sub>00</sub> は水素原子または置換基を表す。

RED<sub>0</sub> と R<sub>0</sub>、および R<sub>0</sub> と R<sub>00</sub> とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

RED<sub>0</sub> は一般式 (C) の RED<sub>2</sub> と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じ

である。

$R_0$ および $R_{00}$ は一般式(C)の $R_{21}$ および $R_{22}$ と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但し $R_0$ および $R_{00}$ が、水素原子を除いて、 $L_0$ と同義の基を表すことはない。

$RED_0$ と $R_0$ とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)の $RED_2$ と $R_{21}$ が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。

$R_0$ と $R_{00}$ とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。

一般式(G)において $L_0$ は、一般式(C)の $L_2$ と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

#### 【0189】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 $L_0$ がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。

但し、ここで吸着性基としてのスルフィド基は、 $L_0$ に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

#### 【0190】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明におけるタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、セレノオキシ基( $-C=Se-$ )、テルルオキシ基( $-C=Te-$ )、セレノ基( $-Se-$ )、テルロ基( $-Te-$ )、または活性メチン基が挙げられる。

ここでセレノオキシ基( $-C=Se-$ )およびテルルオキシ基( $-C=Te-$ )とは、チオン基( $-C=S-$ )を有する化合物の $Se$ もしくは $Te$ 誘導体であり、チオン基について説明した様に、セレノアミド基( $-C=Se-NH-$ )またはテルルアミド基( $-C=Te-NH-$ )を含む基であってもよい。

セレノ基( $-Se-$ )およびテルロ基( $-Te-$ )とは、これもまたスルフィド基( $-S-$ )を有する化合物の $Se$ もしくは $Te$ 誘導体であり、スルフィド基

を有する化合物の S e もしくは T e 置換体がそのままその例として挙げられる。  
 活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに  
 電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニ  
 ル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルフ  
 アモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル  
 基を意味する。

ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【 0 1 9 1 】

一般式 (G) で表される化合物が有する吸着性基として好ましくは、メルカプ  
 ト基 (またはその塩)、チオン基 ( $-C=S-$ )、窒素原子、硫黄原子、セレン  
 原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、ス  
 ルフィド基であり、さらに好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基、また  
 はイミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有  
 する含窒素ヘテロ環基であり、これらはタイプ 1 ~ 4 の化合物が有していてもよ  
 い吸着性基の好ましい範囲について説明したものと同一である。

吸着性基は、一般式 (G) のどこに置換されていてもよいが、好ましくは R E  
 D<sub>0</sub> または R<sub>0</sub> に、より好ましくは、R E D<sub>0</sub> に置換されていることが好ましい。

【 0 1 9 2 】

一般式 (G) で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と  
 は、本発明におけるタイプ 1 ~ 4 の化合物が有していてもよい分光増感色素の部  
 分構造と同じである。

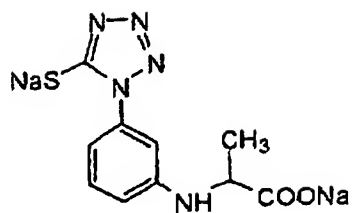
【 0 1 9 3 】

以下に一般式 (G) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定され  
 るものではない。

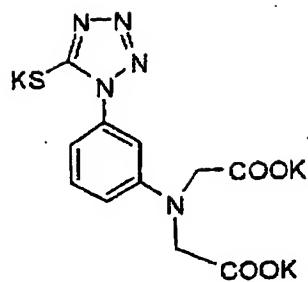
【 0 1 9 4 】

【化 21】

G-1

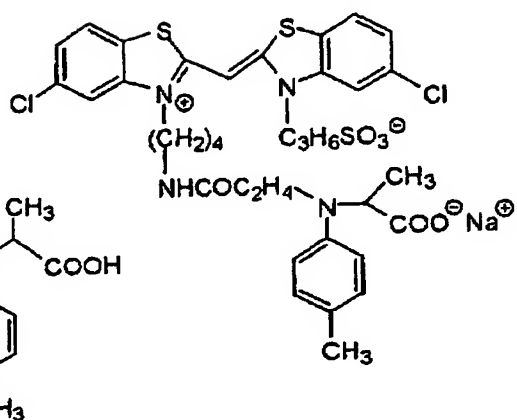
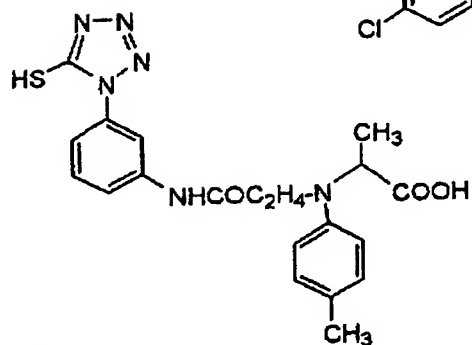


G-2

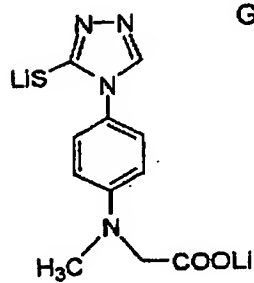


G-4

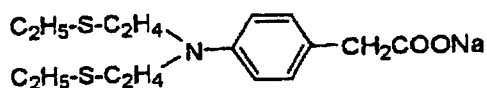
G-3



G-5

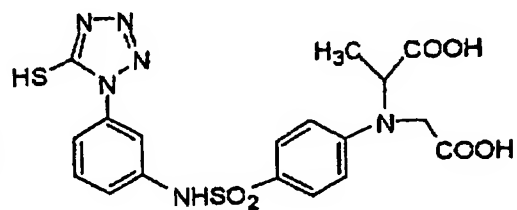
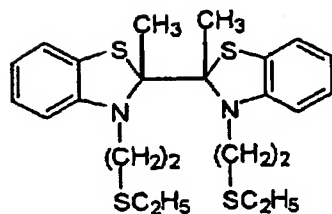


G-6



G-8

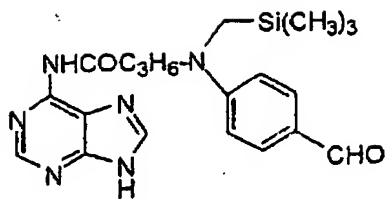
G-7



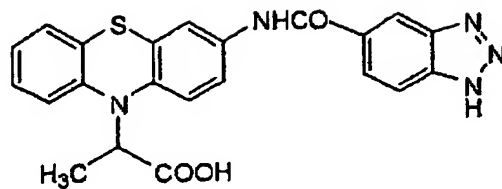
【0195】

【化 2 2】

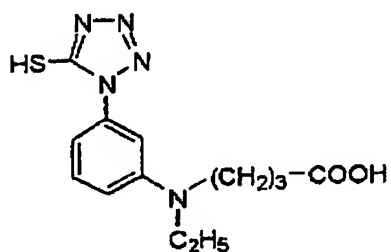
G-9



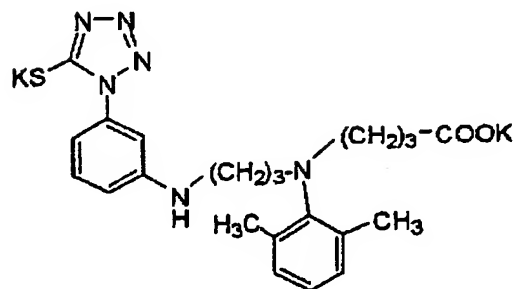
G-10



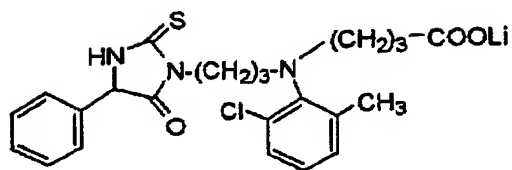
G-11



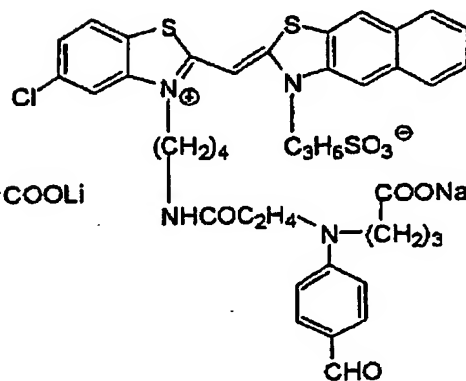
G-12



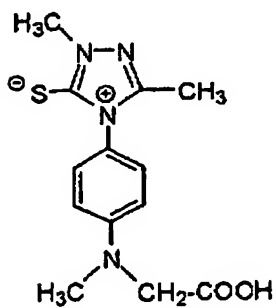
G-13



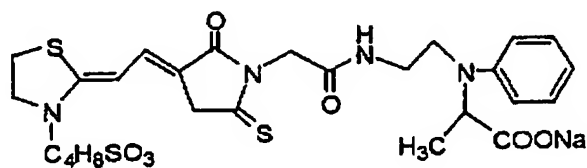
G-14



G-15



G-16

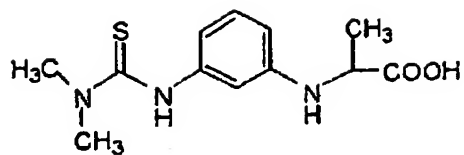


【 0 1 9 6 】

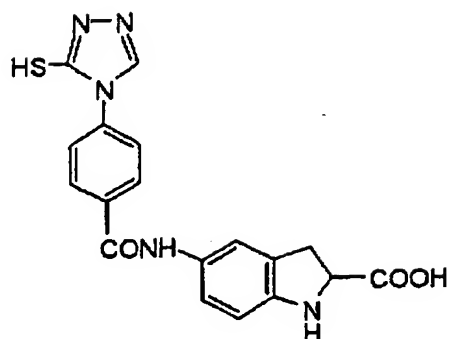


【化 23】

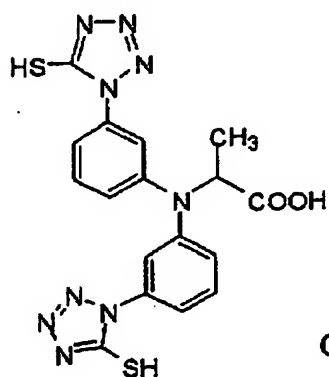
G-17



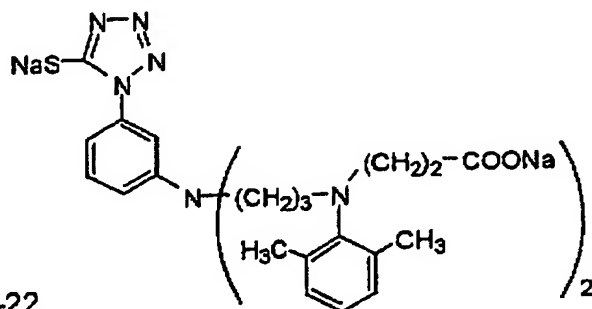
G-18



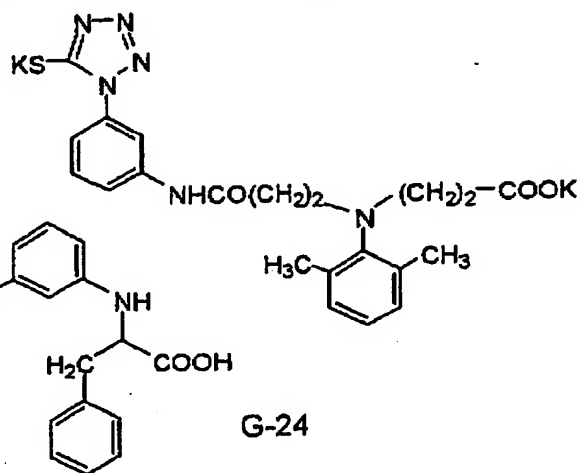
G-19



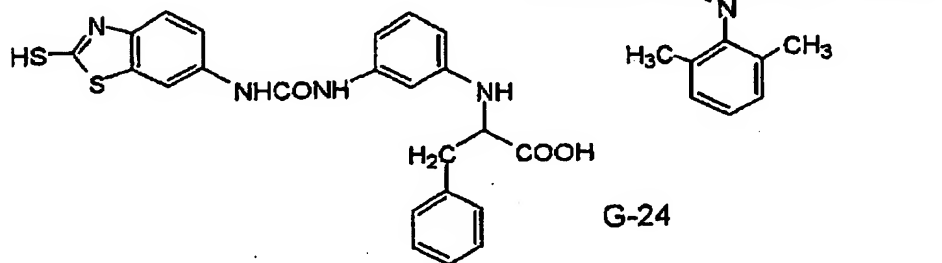
G-20



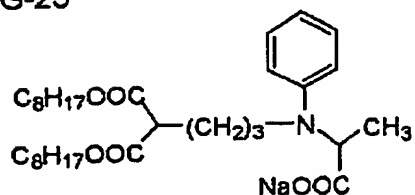
G-22



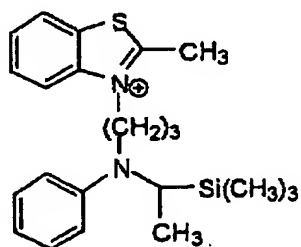
G-21



G-23



G-24



【0197】

一般式 (G) で表される化合物の具体例としては、さらに特開平 9-2117

69号(28~32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1~S-37)、特開平9-211774号、特開平11-95355号(化合物INV1~36)、特表2001-500996号(化合物1~74、80~87、92~122)、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号(化合物INV1~35)、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

## 【0198】

本発明におけるタイプ1~5の化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することもできる。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

## 【0199】

本発明におけるタイプ1~5の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。

水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

## 【0200】

本発明におけるタイプ1~5の化合物は、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する画像形成層中に使用するのが好ましいが、該画像形成層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

これらの化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ ~ $2 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

## 【0201】

## 11) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の終了前までの時期である。

## 【0202】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

## 【0203】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

## 【0204】

## 12) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭 5 7 - 1 1 9 3 4 1 号、同 5 3 - 1 0 6 1 2 5 号、同 4 7 - 3 9 2 9 号、同 4 8 - 5 5 7 3 0 号、同 4 6 - 5 1 8 7 号、同 5 0 - 7 3 6 2 7 号、同 5 7 - 1 5 0 8 4 1 号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で 0. 2 1 o g E 以上の差を持たせることが好ましい。

【 0 2 0 5 】

1 3 ) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明におけるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する 1 8 0 分前から直前、好ましくは 6 0 分前から 1 0 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. H a r n b y、M. F. E d w a r d s、A. W. N i e n o w 著、高橋幸司訳 ‘液体混合技術’（日刊工業新聞社刊、1 9 8 9 年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 2 0 6 】

2. 非感光性有機銀塩

1 ) 組成

本発明に係る非感光性有機銀塩粒子（以下、単に「有機銀塩」と称することがある。）は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、8 0 ℃ 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。

有機銀塩としては、銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平 0 6 - 1 3 0 5 4 3 号、同 0 8 - 3 1 4 0 7 8 号、同 0 9 - 1 2 7 6 4 3 号、同 1 0 - 6 2 8 9 9 号の段落番号 0 0 4 8 ~ 0 0 4 9、特開平 1 0 - 9 4 0 7 4 号、同 1 0 - 9 4 0 7 5 号

、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、同第1004930A2号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2000-112057号、同2000-155383号の各公報等に記載されている。

本発明における非感光性有機銀塩としては、有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましく、有機酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などが挙げられる。これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率40モル%以上70モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。残りの有機銀塩としては、長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩、好ましくは炭素数10～30、特に15～28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。

#### 【0207】

##### 2) 形状

有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結のものが好ましい。ハロゲン化銀写真感光材料分野で銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力の間にある反比例の関係は良く知られている。この関係は本発明における熱現像感光材料においても成立し、熱現像感光材料の画像形成部である有機銀粒子が大きいと被覆力が低下し画像濃度が低くなることを意味する。従って、有機銀サイズを小さくすることが好ましい。本発明においては、短軸が0.01 $\mu$ m～0.15 $\mu$ m、長軸が0.10 $\mu$ m～5.0 $\mu$ mが好ましく、短軸が0.01 $\mu$ m～0.15 $\mu$ m、長軸が0.10 $\mu$ m～4.0 $\mu$ mがより好ましく、短軸が0.01 $\mu$ m～0.15 $\mu$ m、長軸が0.10 $\mu$ m～4.0 $\mu$ mがより好ましい。

#### 【0208】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。粒子サイズの測定方法としては市販で得られるレーザー光散乱型粒子

サイズ測定装置を用いることができる。

【0209】

### 3) 調製

本発明においては、感光性ハロゲン化銀で記載したように、予め調製された感光性ハロゲン化銀を有機銀塩の調製の過程で混合し、ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物を調製することが重要である。有機銀塩は、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属ソープを作製した後に、水溶性銀塩（例えば硝酸銀）との混合によって作製される。

【0210】

これらの塩形成工程は、すべて水溶媒で行われ、その後、脱水、乾燥した後、MEK等の溶媒への再分散される。乾燥は気流式フラッシュジェットドライヤーにおいて酸素分圧15vol%以下で行うことが好ましく、15vol%以下0.01vol%以上で行うことがより好ましく、10vol%以下0.01vol%以上で行うことがさらに好ましい。

【0211】

有機銀塩は所望の量で利用できるが、銀塗布量として0.1～5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1～3 g/m<sup>2</sup>である。

【0212】

### 3. カブリ防止剤

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-33993

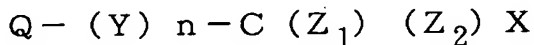
4号の一般式(I I)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0213】

(ポリハロゲン化合物の説明)

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明における好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(H)で表される化合物である。

一般式(H)



一般式(H)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

一般式(H)においてQは好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式(H)において、Qがヘテロ環基である場合、窒素原子を1ないし2含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

一般式(H)において、Qがアリール基である場合、Qは好ましくはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。

ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。このような電子求引性基としては、例えばハ

ロゲン原子(フッ素原子(σ<sub>p</sub>値:0.06)、塩素原子(σ<sub>p</sub>値:0.23)、臭素原子(σ<sub>p</sub>値:0.23)、ヨウ素原子(σ<sub>p</sub>値:0.18))、トリハロメチル基(トリブロモメチル(σ<sub>p</sub>値:0.29)、トリクロロメチル(σ<sub>p</sub>値:0.33)、トリフルオロメチル(σ<sub>p</sub>値:0.54))、シアノ基(σ<sub>p</sub>値:0.66)、ニトロ基(σ<sub>p</sub>値:0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σ<sub>p</sub>値:0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σ<sub>p</sub>値:0.50)、

ベンゾイル ( $\sigma_p$  値: 0.43)、アルキニル基 (例えば、 $C\equiv CH$  ( $\sigma_p$  値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 $\sigma_p$  値としては好ましくは 0.2~2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。電子求引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

X は、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Y は好ましくは  $-C(=O)-$ 、 $-SO-$  または  $-SO_2-$  を表し、より好ましくは  $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$  であり、特に好ましくは  $-SO_2-$  である。n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

【0214】

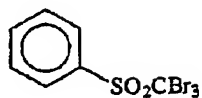
以下に本発明における一般式 (H) の化合物の具体例を示す。

【0215】

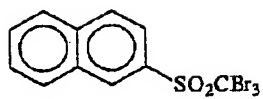


【化 24】

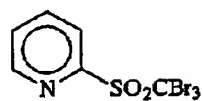
(H-1)



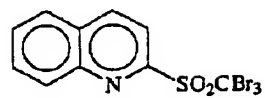
(H-2)



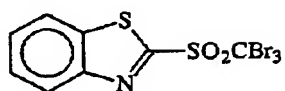
(H-3)



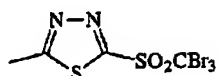
(H-4)



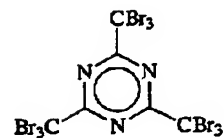
(H-5)



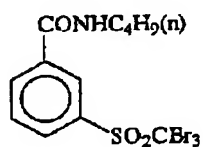
(H-6)



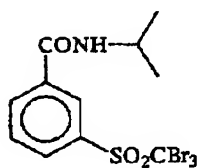
(H-7)



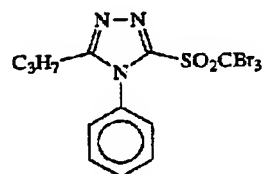
(H-8)



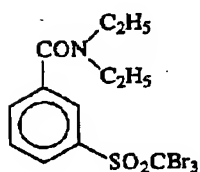
(H-9)



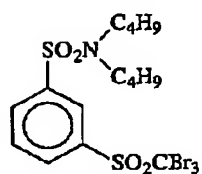
(H-10)



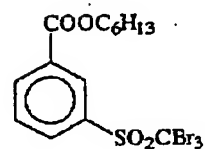
(H-11)



(H-12)



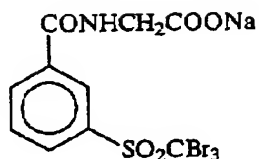
(H-13)



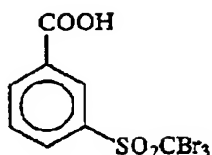
【0216】

【化 25】

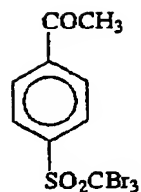
(H-14)



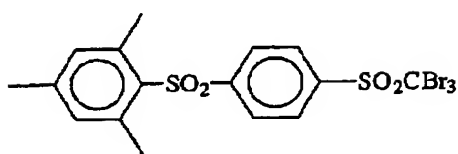
(H-15)



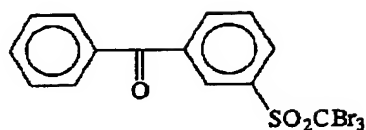
(H-16)



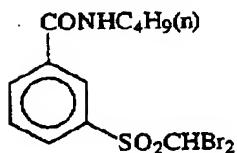
(H-17)



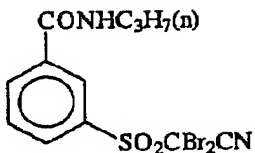
(H-18)



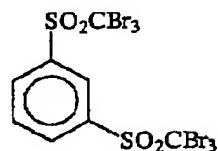
(H-19)



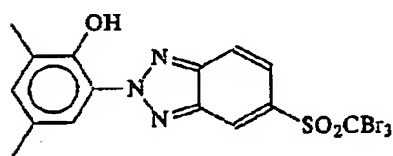
(H-20)



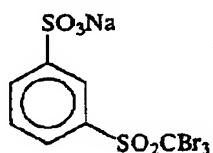
(H-21)



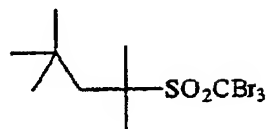
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0217】

上記以外の本発明における好ましいポリハロゲン化合物としては、特開2001-31644号、同2001-56526号、同2001-209145号に記載の化合物が挙げられる。

本発明における一般式(H)で表される化合物は、画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 $10^{-4}$ ~1モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ~0.5モルの範囲で、さらに好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ~0.2モルの範

囲で使用する事が好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

#### 【 0 2 1 8 】

(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 1 3 の水銀 (I I) 塩、同号段落番号 0 1 1 4 の安息香酸類、特開 2 0 0 0 - 2 0 6 6 4 2 号のサリチル酸誘導体、特開 2 0 0 0 - 2 2 1 6 3 4 号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 4 号の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平 6 - 1 1 7 9 1 号の一般式 (I I I) で表される化合物、4 - ヒドロキシ - 6 - メチル - 1, 3, 3 a, 7 - テトラザインデン等が挙げられる。

#### 【 0 2 1 9 】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭 5 9 - 1 9 3 4 4 7 号記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭 5 5 - 1 2 5 8 1 号記載の化合物、特開昭 6 0 - 1 5 3 0 3 9 号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル以上 2 モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

#### 【 0 2 2 0 】

## 4. 還元剤

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質（好ましくは有機物）でよい。該還元剤の例は、特開平11-65021号、段落番号0043～0045や、欧州特許0803764号、p. 7、34行～p. 18、12行に記載されている。

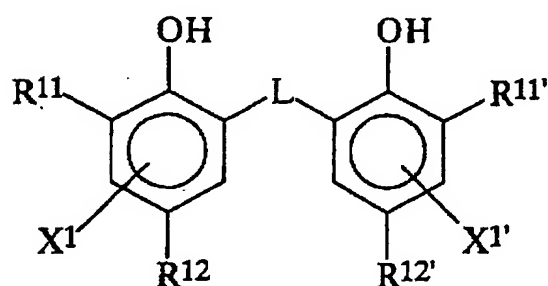
## 【0221】

本発明においては、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、ビスフェノール系還元剤がより好ましい。特に次の一般式（R）で表される化合物が好ましい。

## 【0222】

一般式（R）

## 【化26】



## 【0223】

一般式（R）においては、 $R^{11}$ および $R^{11'}$ は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。 $R^{12}$ および $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは、 $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 $R^{13}$ は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。 $X^1$ および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

## 【0224】

各置換基について詳細に説明する。

1)  $R^{11}$ および $R^{11'}$ ,

$R^{11}$ および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数1～20のアルキル

基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

## 【0225】

2)  $R^{12}$  および  $R^{12'}$ 、 $X^1$  および  $X^{1'}$

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

$X^1$  および  $X^{1'}$  は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

## 【0226】

3) L

L は  $-S-$  基または  $-CHR^{13}-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

$R^{13}$  の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

## 【0227】

アルキル基の置換基の例は  $R^{11}$  の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

## 【0228】

4) 好ましい置換基

$R^{11}$  および  $R^{11'}$  として好ましくは炭素数 3 ~ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 $R^{11}$  および  $R$

11, としてより好ましくは炭素数 4 ~ 12 の 3 級アルキル基で、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

## 【0229】

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  として好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

## 【0230】

$X^1$  および  $X^{1'}$  は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

## 【0231】

L は好ましくは  $-CHR^{13}-$  基である。

## 【0232】

$R^{13}$  として好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 $R^{13}$  として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

## 【0233】

$R^{13}$  が水素原子である場合、 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

## 【0234】

$R^{13}$  が炭素数 1 ~ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  はメチル基が好ましい。 $R^{13}$  の炭素数 1 ~ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

## 【0235】

$R^{11}$ 、 $R^{11'}$  および  $R^{12}$ 、 $R^{12'}$  とがいずれもメチル基である場合、 $R^{13}$  は 2 級のアシル基であることが好ましい。この場合、 $R^{13}$  の 2 級アシル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

## 【0236】

上記還元剤は、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$  および  $R^{12}$  および  $R^{12'}$ 、および  $R^{13}$  の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2 種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

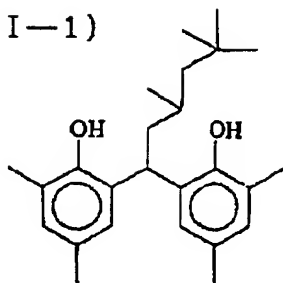
## 【0237】

以下に本発明における一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

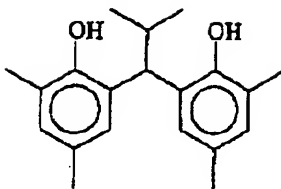
## 【0238】

【化 27】

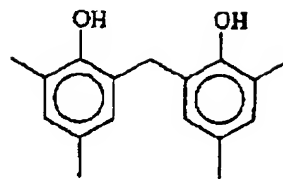
(I-1)



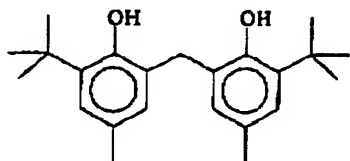
(I-2)



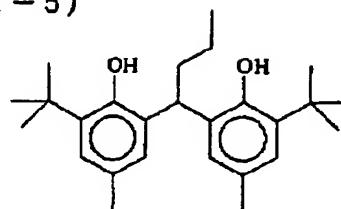
(I-3)



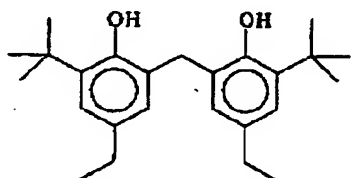
(I-4)



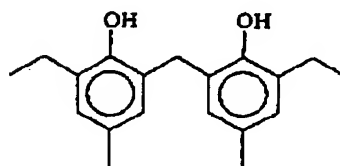
(I-5)



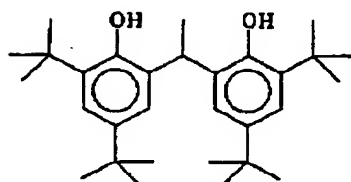
(I-6)



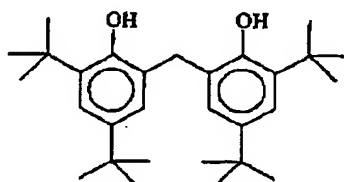
(I-7)



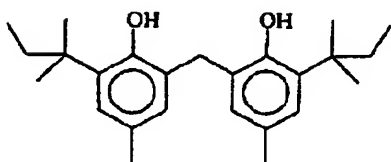
(I-8)



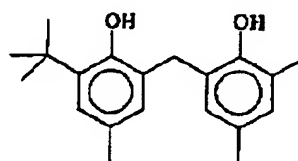
(I-9)



(I-10)



(I-11)

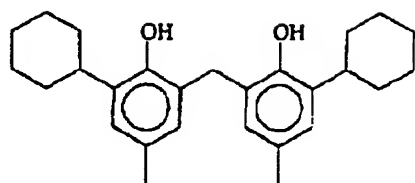


【0239】

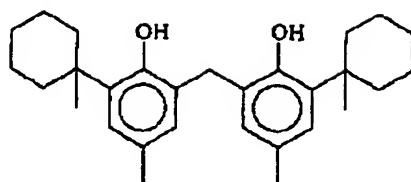


【化 28】

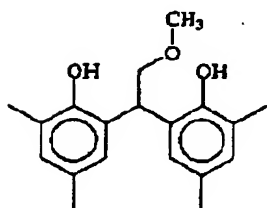
(I-12)



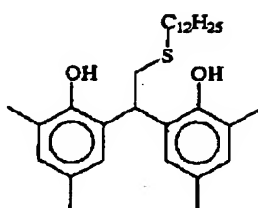
(I-13)



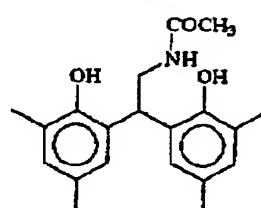
(I-14)



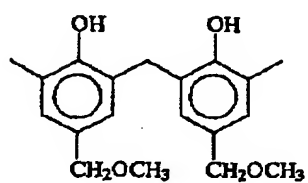
(I-15)



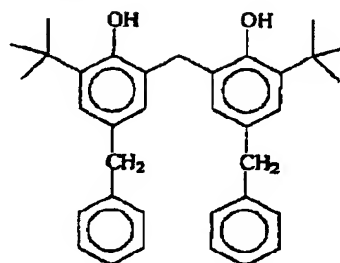
(I-16)



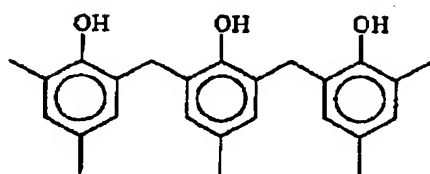
(I-17)



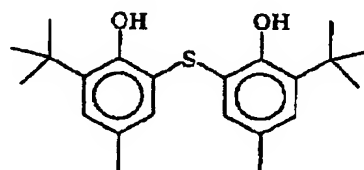
(I-18)



(I-19)



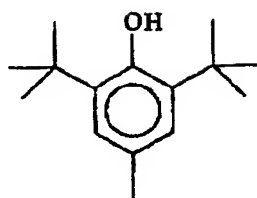
(I-20)



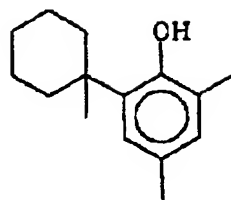
【0240】

【化 29】

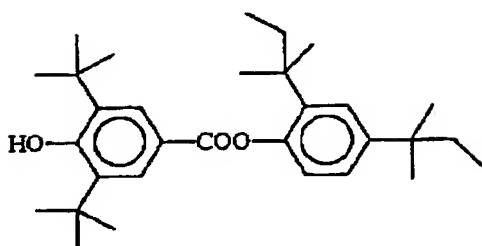
(1-21)



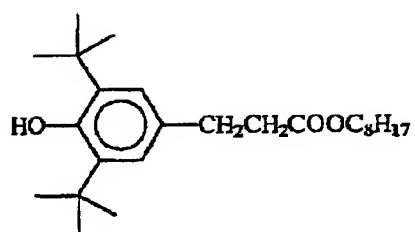
(I-22)



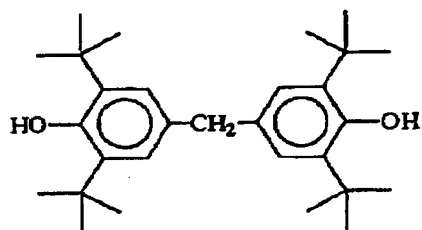
(I-23)



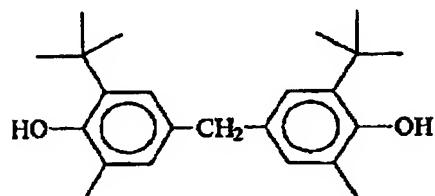
(I-24)



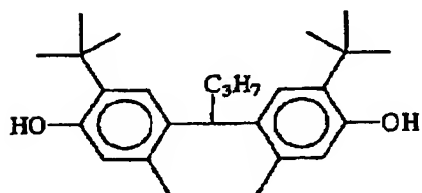
(I-25)



(I-26)



(I-27)



【0241】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する

面の銀 1 モルに対しては 5 ～ 5 0 モル%含まれることが好ましく、1 0 ～ 4 0 モル%で含まれることがさらに好ましい。

#### 【 0 2 4 2 】

本発明における還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

#### 【 0 2 4 3 】

本発明における還元剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。好ましくは、還元剤を塗布溶媒に溶解して感光材料に含有させる溶液形態の方法である。

#### 【 0 2 4 4 】

### 5. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤を添加することが好ましい。現像促進剤としては特開 2 0 0 0 - 2 6 7 2 2 2 号や特開 2 0 0 0 - 3 3 0 2 3 4 号等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平 2 0 0 1 - 9 2 0 7 5 号に記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平 1 0 - 6 2 8 9 5 号や特開平 1 1 - 1 5 1 1 6 号等に記載の一般式 (I)、特願 2 0 0 1 - 0 7 4 2 7 8 号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特開 2 0 0 1 - 2 6 4 9 2 9 号に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して 0. 1 ～ 2 0 モル%の範囲で使用され、好ましくは 0. 5 ～ 1 0 モル%の範囲で、より好ましくは 1 ～ 5 モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤と同様の方法があげられるが、特に溶液形態として添加することが好ましい。

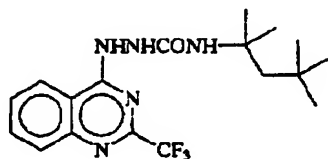
本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願 2 0 0 1 - 0 7 4 2 7 8 号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物および特開 2 0 0 1 - 2 6 4 9 2 9 号に記載されている一般式 (2) で表されるナフトール系の化合物が特に好ましい。

以下、本発明における現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

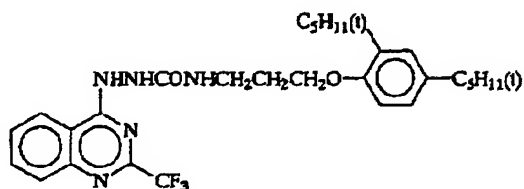
【0245】

【化30】

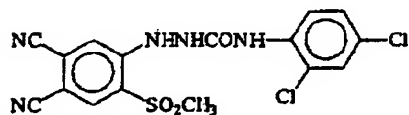
(A-1)



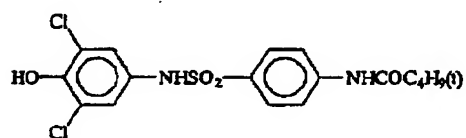
(A-2)



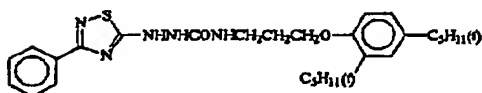
(A-3)



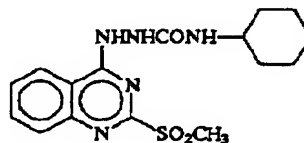
(A-4)



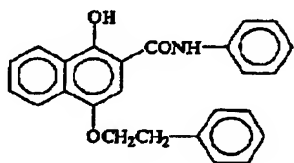
(A-5)



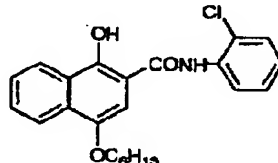
(A-6)



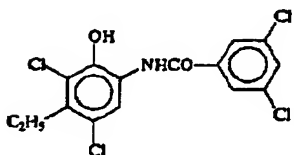
(A-7)



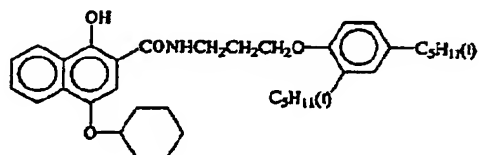
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0246】

## 6. 水素結合性化合物

本発明では、還元剤基の芳香族性の水酸基（-OH）と反応し、水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水

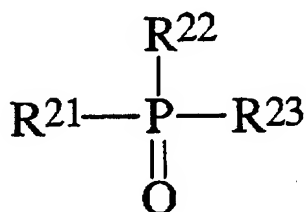
酸基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（J）で表される化合物である。

一般式（J）

【0247】

【化31】



【0248】

一般式（J）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。 $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、 $t$ -オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4- $t$ -ブチルフェニル基、4- $t$ -オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4- $t$ -ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、 $N$ -メチル- $N$ -ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $N$ -メチル- $N$ -フェニルアミノ基等が挙げられる。

## 【0249】

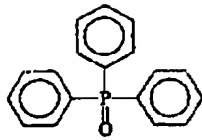
$R^{21}$ ないし $R^{23}$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式(J)で表される化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

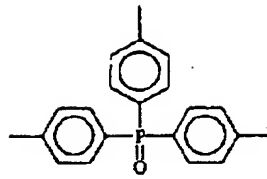
## 【0250】

【化 3 2】

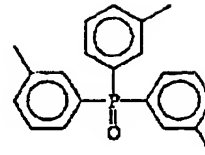
(D-1)



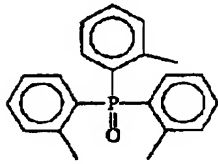
(D-2)



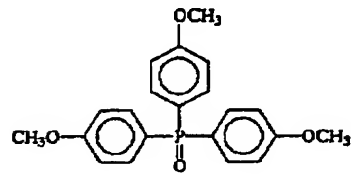
(D-3)



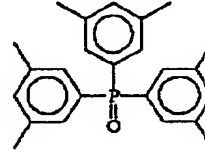
(D-4)



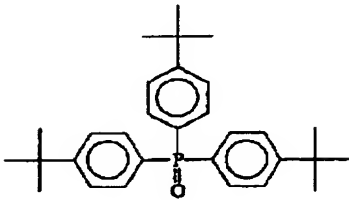
(D-5)



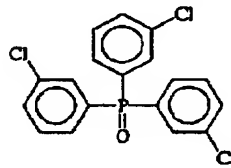
(D-6)



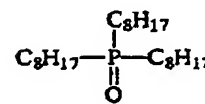
(D-7)



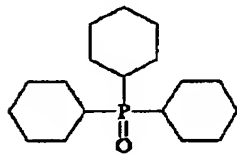
(D-8)



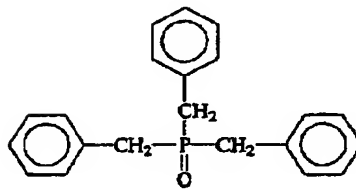
(D-9)



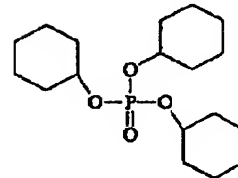
(D-10)



(D-11)



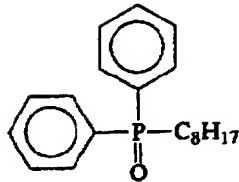
(D-12)



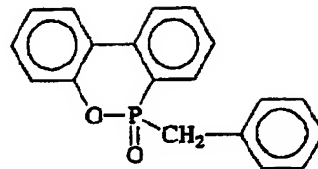
【0251】

【化 3 3】

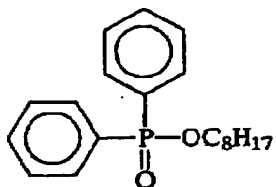
(D-13)



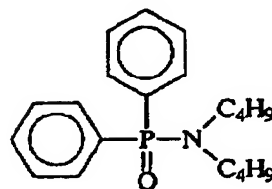
(D-14)



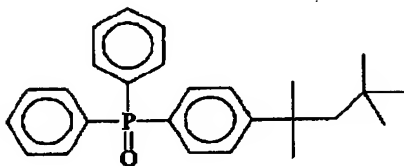
(D-15)



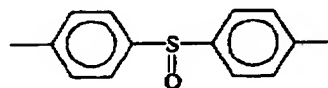
(D-16)



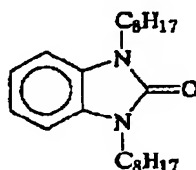
(D-17)



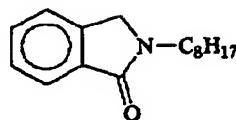
(D-18)



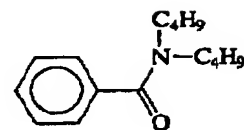
(D-19)



(D-20)



(D-21)



【0252】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号、特願2000-270498号、同2001-124796号に記載のものがあげられる。

本発明で用いられる一般式(J)で表される化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、溶液形態としてから使用することが好ましい。この一般式(J)で表される化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と一般式(J)で表される化合



物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を塗布溶媒に溶解した溶液形態として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。

この一般式（J）で表される化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

### 【0253】

#### 7. バインダーの説明

本発明の感光材料における画像形成層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。

### 【0254】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。この場合、ガラス転移温度（以下T<sub>g</sub>と記載する）が異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用しても良い。

### 【0255】

なお、本明細書においてT<sub>g</sub>は下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、ポリマーは  $i = 1$  から  $n$  までの  $n$  個のモノマー成分が共重合しているとする。 $X_i$  は  $i$  番目のモノマーの重量分率 ( $\sum X_i = 1$ )、 $T_{gi}$  は  $i$  番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。ただし  $\sum$  は  $i = 1$  から  $n$  までの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値 ( $T_{gi}$ ) は Polymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

## 【0256】

バインダーは下記に示すような有機溶媒を用いて塗布されるため、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレン及びブタジエンスチレンコポリマーなどから任意のものを使用することができる。特に、画像形成層では、バインダーとしてポリビニルブチラールを含むことが好ましく、具体的にはバインダーとしてポリビニルブチラールを画像形成層のバインダー全組成分に対して 50 質量%以上使用するものである。当然ながら、コポリマー及びターポリマーも含まれる。ポリビニルブチラールの好ましい総量は、画像形成層のバインダー全組成分に対して 50 質量%以上 100 質量%以下であり、さらに好ましくは 70 質量%以上 100 質量%以下である。バインダーの  $T_g$  は 40～90℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは 50～80℃である。 $T_g$  の異なるポリマーを 2 種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均  $T_g$  が上記の範囲にはいることが好ましい。

## 【0257】

バインダー総量は、例えば、画像形成層の成分をその層中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダーと有機銀塩との割合は質量比で 15 : 1～1 : 3、特に 8 : 1～1 : 2 の範囲が好ましい。

【0258】

## 8. 塗布溶剤

溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。溶剤の例として具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1, 1, 1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。中でも、メチルエチルケトンが適度な沸点を有し、塗布膜の均一な面状を得てかつ乾燥の負荷が軽く溶剤の残留量が少なくできるため好ましく用いられる。

【0259】

塗布に用いた溶剤は塗布乾燥後、膜中に残存する量は出来るだけ少なくすることが好ましい。残留溶剤は、一般には現像感光材料を露光あるいは熱現像時に環境に初揮発して不快にさせまた健康上にも好ましくない。

【0260】

本発明では、残留溶剤量は、好ましくは $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ である。

【0261】

## 9. 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-

84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに0.1 mg/m<sup>2</sup>～100 mg/m<sup>2</sup>の範囲で、より好ましくは0.3 mg/m<sup>2</sup>～30 mg/m<sup>2</sup>の範囲、さらに好ましくは1 mg/m<sup>2</sup>～10 mg/m<sup>2</sup>の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、0.01～10 mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、0.1～5 mg/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。

#### 【0262】

##### 10. 色調剤の説明

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許0803764A1号のp. 21, 23行～48行、特開2000-356317号や特願2

000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸ニアンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

## 【0263】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩1モル当たり0.01モル～0.3モルであり、さらに好ましくは0.02～0.2モル、特に好ましくは0.02～0.1モルである。この添加量は、本発明におけるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤では、現像促進が重要な課題であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

## 【0264】

## 11. その他の添加剤

本発明では、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

## 【 0 2 6 5 】

本発明における画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 1 7 に記載されている。滑り剤については特開平 1 1 - 8 4 5 7 3 号段落番号 0 0 6 1 ~ 0 0 6 4 や特願平 1 1 - 1 0 6 8 8 1 号段落番号 0 0 4 9 ~ 0 0 6 2 に記載されている。

## 【 0 2 6 6 】

本発明における画像形成層には、色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えば C. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15 : 6）を用いることができる。これらについては WO 9 8 / 3 6 3 2 2 号、特開平 1 0 - 2 6 8 4 6 5 号、同 1 1 - 3 3 8 0 9 8 号等に詳細に記載されている。

## 【 0 2 6 7 】

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同号公報段落番号 0 1 1 8、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号公報段落番号 0 1 3 6 ~ 0 1 9 3、特願平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書の式 (H)、式 (1) ~ (3)、式 (A)、(B) の化合物、特願平 1 1 - 9 1 6 5 2 号明細書記載の一般式 (III) ~ (V) の化合物（具体的化合物：化 2 1 ~ 化 2 4）、硬調化促進剤については特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報段落番号 0 1 0 2、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号公報段落番号 0 1 9 4 ~ 0 1 9 5 に記載されている。

## 【 0 2 6 8 】

蟻酸や蟻酸塩を発生する化合物を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）

などを挙げる事ができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げる事ができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料  $1\text{ m}^2$  あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500\text{ mg/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 100\text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0269】

##### 12. 層構成の説明およびその他の構成成分の説明

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から（a）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【0270】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）または（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）または（d）の層として感光材料に設けられる。

#### 【0271】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

#### 【0272】

表面保護層のバインダーとしては、いかなるポリマーを使用してもよい。このバインダーの例としては、ポリエステル、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などがあるが、セルロース誘導体が好ましい。セルロース誘導体

の例を以下に挙げるがこれらに限られるわけではない。セルロース誘導体としては、例えば、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルコース、ヒドロキシプロピルメチルセルコース、メチルセルコース、ヒドロキシエチルセルコース、カルボキシメチルセルコースなどやこれらの混合物がある。表面保護層の厚さとしては0.1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、1～5  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

## 【0273】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、流動パラフィン、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソプレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

## 【0274】

## 2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

## 【0275】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

## 【0276】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好まし



い。これらの技術については特開平 1 1 - 2 3 1 4 5 7 号等に記載されている。

#### 【 0 2 7 7 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が 0. 1 を越える量で使用する。光学濃度は、0. 2 ～ 2 であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に 0. 0 0 1 ～ 1 g / m<sup>2</sup> 程度である。

#### 【 0 2 7 8 】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を 0. 1 以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

#### 【 0 2 7 9 】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 6 号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3℃ 以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【 0 2 8 0 】

##### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 2 8 ～ 0 1 3 0 に記載されている。

#### 【 0 2 8 1 】

バック層のバインダーとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニル

ホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

#### 【0282】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

#### 【0283】

##### 4) 帯電防止層

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

#### 【0284】

##### 5) 添加剤

##### 5-1) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料  $1 \text{ m}^2$  当たりの塗布量で示した場合、好ましくは  $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$  である。

## 【 0 2 8 5 】

乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が 200 秒以上 10000 秒以下が好ましく、特に 300 秒以上 8000 秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格 (J I S) P 8 1 1 9 「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」 および T A P P I 標準法 T 4 7 9 により容易に求めることができる。

## 【 0 2 8 6 】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が 250 秒以下 10 秒以上が好ましく、180 秒以下 50 秒以上がさらに好ましい。

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

## 【 0 2 8 7 】

本発明に用いることのできるマット剤は、塗布溶媒に不溶性の有機または無機の微粒子である。例えば米国特許第 1, 9 3 9, 2 1 3 号明細書、同 2, 7 0 1, 2 4 5 号明細書、同 2, 3 2 2, 0 3 7 号明細書、同 3, 2 6 2, 7 8 2 号明細書、同 3, 5 3 9, 3 4 4 号明細書、同 3, 7 6 7, 4 4 8 号明細書等の各明細書に記載の有機マット剤、同 1, 2 6 0, 7 7 2 号明細書、同 2, 1 9 2, 2 4 1 号明細書、同 3, 2 5 7, 2 0 6 号明細書、同 3, 3 7 0, 9 5 1 号明細書、同 3, 5 2 3, 0 2 2 号明細書、同 3, 7 6 9, 0 2 0 号明細書等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘

導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチン及びコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀（ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明における実施に際しては0.1  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  との粒径のものをを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状及び粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0288】

#### 5-2). 硬膜剤

本発明における画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としてはT. H. James 著 'THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION' (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N, N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N, N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4, 281, 060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4, 791, 042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。特に、ビニルスルホン系化合物が好ましく、耐拡散化したビニルスルホン系化合物がより好ま

しい。

【 0 2 8 9 】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 1 8 0 分前から直前、好ましくは 6 0 分前から 1 0 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【 0 2 9 0 】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. H a r n b y、M. F. E d w a r d s、A. W. N i e n o w 著、高橋幸司訳「液体混合技術」（日刊工業新聞社刊、1 9 8 9 年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 2 9 1 】

5 - 3 ) . 界面活性剤

本発明の熱現像感光材料には、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報、米国特許第 5, 3 8 0, 6 4 4 号明細書などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭 6 0 - 2 4 4 9 4 5 号公報、特開昭 6 3 - 1 8 8 1 3 5 号公報などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第 3, 8 8 5, 9 6 5 号明細書などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平 6 - 3 0 1 1 4 0 号公報などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【 0 2 9 2 】

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが特に好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平 1 0 - 1 9 7 9 8 5 号、特開 2 0 0 0 - 1 9 6 8 0 号、特開 2 0 0 0 - 2 1 4 5 5 4 号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平 9 - 2 8 1 6 3 6 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願 2 0 0 0 - 2 0 6 5 6 0 号記載のフッ素系

界面活性剤の使用が特に好ましい。

【 0 2 9 3 】

5-4) . その他の添加剤

熱現像感光材料には、各層に応じて、さらに酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 3 3 の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、画像形成層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて W O 9 8 / 3 6 3 2 2 号、E P 8 0 3 7 6 4 A 1 号、特開平 1 0 - 1 8 6 5 6 7 号、同 1 0 - 1 8 5 6 8 号等を参考にすることができる。

【 0 2 9 4 】

6) 膜面 p H

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 p H が 7 . 0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6 . 6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい p H 範囲は 4 ~ 6 . 2 の範囲である。

【 0 2 9 5 】

膜面 p H の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 p H を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 p H を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 p H の測定方法は、特願平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書の段落番号 0 1 2 3 に記載されている。

【 0 2 9 6 】

7) 支持体

支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルム及び関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。また、可撓性基材、特に、部分的にアセ

チル化された、もしくはバライタ及び／または $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン（エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィン・ポリマーによりコートされた紙支持体も用いることができる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

## 【0297】

支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

## 【0298】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

## 【0299】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

## 【0300】

## 8) 塗布方式

発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著 'LIQUID FILM COATING' (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 3

99頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはエクストルージョンコーティングが用いられる。

## 【0301】

## 9) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50\text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

## 【0302】

## 10) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-28



8824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

#### 【0303】

##### 11) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各画像形成層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【0304】

##### 13. 画像形成方法の説明

##### 1) 露光

本発明の感光材料は、いかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記

録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

#### 【0305】

特に最高濃度 ( $D_{max}$ ) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は  $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$  である。より好ましくは  $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  であり、最も好ましくは  $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  である。

#### 【0306】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の  $\text{He-Ne}$  レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$  レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。

#### 【0307】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

#### 【0308】

### 2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料は通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像されるが、その熱現像の方法はいかなる方法であっても良い。好ましい現像温度としては  $80 \sim 250^\circ\text{C}$  であり、好ましくは  $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $110 \sim 130^\circ\text{C}$  である。現像時間としては  $1 \sim 60$  秒が好ましく

、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

## 【0309】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレートヒーター方式がより好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数の押えローラーが対向配設され、前記押えローラーと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

## 【0310】

## 14. システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

## 【0311】

## 1 5. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黒白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

### 【 0 3 1 2 】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【 0 3 1 3 】

#### (実施例 1)

#### 1. PET 支持体の作製、および下塗り

##### 1-1. 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度  $IV = 0.66$  (フェノール/テトラクロルエタン = 6/4 (質量比) 中  $25^{\circ}\text{C}$  で測定) の PET を得た。これをペレット化した後  $130^{\circ}\text{C}$  で 4 時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$  で熔融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が  $175\ \mu\text{m}$  になるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

### 【 0 3 1 4 】

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$  であった。この後、 $240^{\circ}\text{C}$  で 20 秒間熱固定後、これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\ \text{kg}/\text{cm}^2$  ( $4 \times 10^4\ \text{Pa}$ ) で巻き取り、厚み  $175\ \mu\text{m}$  のロールを得た。

### 【 0 3 1 5 】

#### 1-2. 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において  $20\ \text{m}/\text{分}$  で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には  $0.375\ \text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  の処理がなされていることがわか

った。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

#### 【0316】

### 2. バック層

#### 2-1. バック層塗布液の調製

830gのMEKを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加し溶解した。この溶解した液に、染料1を0.30g添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）4.5gとフッ素系活性剤（大日本インク社、メガファックF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに1重量%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）75gを添加、攪拌し、バック面の塗布液を調製した。

#### 【0317】

#### 2-2. バック層の塗布

このように調製したバック面保護層塗布液を、支持体上に、乾燥膜厚が3.5 $\mu$ mになるように押し出しコーターにて塗布乾燥を行った。乾燥温度100℃、露天温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

#### 【0318】

### 3. 画像形成層および表面保護層

#### 3-1. 塗布用材料の準備

##### 1) 本発明に係るハロゲン化銀を含む有機銀塩の調製

##### (ハロゲン化銀乳剤-1の調製)

蒸留水1420mlに1質量%ヨウ化カリウム溶液4.3mlを加え、さら0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン36.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、42℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を195.6mlに希釈した溶液Aとヨウ化カリウム21.8

g を蒸留水にて容量 218 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量%水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。

## 【0319】

銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

## 【0320】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量%の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、そのあと pAg 5.5 に調製したあと 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $2.9 \times 10^{-4}$  モル加えて 91 分間熟成した。乳剤の pAg を 7.5 に調製したあと、N,N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量%メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$  モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤を作製した。この乳剤は、平均粒子サイズ 40 nm、粒子サイズの変動係数 12% であった。平均粒子サイズは 1000 個の粒子の平均を透過型電子顕微鏡 (TEM) に

より測定した。

### 【 0 3 2 1 】

#### (脂肪酸銀－１の調製)

ペヘン酸 4 2 モル％、アラキジン酸 3 4 モル％、ステアリン酸 2 4 モル％の組成の脂肪酸 6 8 8 g を 8 0 ℃ において水 1 3 L に溶解し、1 5 分間混合した後、8 0 ℃ の水 1 . 5 L 中に 8 9 . 1 8 g の N a O H を溶解した液添加して、5 分間混合して分散液を形成した。8 0 ℃ において、この分散液に濃硝酸 1 9 m l を水 5 0 m l で希釈した液を添加し、分散液を 5 5 ℃ まで冷却して 2 5 分間攪拌した後、5 5 ℃ に保ち、上記のイリジウムドーブしたハロゲン化銀乳剤 7 0 0 g ( 1 モルのハロゲン化銀を含有する) を 1 . 2 5 L の水に 4 2 ℃ で溶解した希釈乳剤のハロゲン化銀 0 . 1 0 m o l 相当量を分散液に添加し 5 分混合した。さらに、硝酸銀 3 3 6 . 5 g を水 2 . 5 L に溶解し、5 5 ℃ にて 1 0 分間で添加した。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が  $2 \mu S / c m$  になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、4 5 ℃ にて重量減がなくなるまで酸素分圧容量 1 0 % の温風で循環乾燥機にて乾燥を行った。

### 【 0 3 2 2 】

#### (有機銀塩の再分散物－１の調製)

上記の粉末脂肪酸銀－１を 2 0 9 g とポリビニルブチラール粉末 (M o n s a n t 社 B u t v a r B - 7 9) 1 1 g をメチルエチルケトン (M E K) 7 8 0 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバー D I S P E R M A T C A - 4 0 M 型にて攪拌し、7 ℃ で一晩放置し、スラリー状を得た。

上記スラリーをエスエムテー社製 G M - 2 型圧力式ホモジナイザーで、2 パス分散することにより有機銀塩の再分散物－１を調製した。

### 【 0 3 2 3 】

#### 2) 比較のハロゲン化銀を含む有機銀塩の調製

#### (比較の有機銀塩再分散物－２の調製)

以下の溶液を調製した。

・溶液A ベヘン酸含有率42モル%、アラキジン酸34モル%、ステアリン酸24モル%の組成である脂肪酸766g 蒸留水85℃15分で混合 13リットル

・溶液B NaOH 89g 蒸留水 1500ml

・溶液C 濃HNO<sub>3</sub> 19ml 蒸留水 50ml

・溶液D AgNO<sub>3</sub> 365g 蒸留水 2500ml

・溶液E ポリビニルブチラール 86g 酢酸エチル 4300ml

・溶液F ポリビニルブチラール 290g MEK 3580ml

・溶液G N-ヨードサクシンイミドを有機銀塩1モル当たり0.05モルになる量 アセトン 690ml

#### 【0324】

溶液Aを85℃に保温した状態で激しく攪拌しながら溶液Bを5分かけて添加しその後溶液Cを25分かけて添加する。そのまま20分攪拌した後35℃に降温する。35℃でより激しく攪拌しながら溶液Dを5分かけて添加しそのまま90分間攪拌し続ける。その後溶液Eを加え攪拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得脱溶媒して痕跡の水を抜いた後溶液Fを添加して50℃で激しく攪拌した後溶液Gを20分かけて添加し105分攪拌して有機銀塩の一部をヨウ化銀化した。5万倍の電子顕微鏡写真で観察すると、生成したヨウ化銀結晶は、脂肪酸銀表面に存在していた。

#### 【0325】

(比較の有機銀塩再分散物-3の調製)

#### 《脂肪酸銀-3の調製》

ベヘン酸含有率42モル%、アラキジン酸34モル%、ステアリン酸24モル%の組成である脂肪酸87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Aを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Aの全量と硝酸銀水溶液の



全量を流量一定でそれぞれ 9 3 分 1 5 秒と 9 0 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 1 1 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 1 4 分 1 5 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 A のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 3 0 ℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 7 5 ℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

## 【 0 3 2 6 】

ベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加終了後、そのままの温度で 2 0 分間攪拌放置し、3 0 分かけて 3 5 ℃に昇温し、その後 2 1 0 分熟成を行った。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が  $2 \mu S / c m$  になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、4 5 ℃にて重量減がなくなるまで酸素分圧容量 1 0 % の温風で循環乾燥機にて乾燥を行った。

## 【 0 3 2 7 】

## 《有機銀塩の再分散物 - 3 の調製》

上記の脂肪酸銀 - 3 を 2 0 9 g とポリビニルブチラール粉末 (M o n s a n t 社 B u t v a r B - 7 9) 1 1 g をメチルエチルケトン (M E K) 7 8 0 g に溶解した後、上記ハロゲン化銀乳剤 - 1 をハロゲン化銀量で 0. 0 2 3 モル相当量を加え、VMA - G E T Z M A N N 社製ディゾルバー D I S P E R M A T C A - 4 0 M 型にて攪拌し、7 ℃で一晩放置し、スラリー状を得た。

上記スラリーをエスエムテー社製 G M - 2 型圧力式ホモジナイザーで、2 パス分散することにより有機銀塩の再分散物 - 3 を調製した。

## 【 0 3 2 8 】

【表 1】

有機銀塩 再分散物	ハロゲン化銀 AgI含有率(モル%)	脂肪酸組成 ベヘン酸(モル%)	調整法	備考
1	100	42	本発明の方法	本発明
2	100	42	コンバージョン	比較例
3	100	42	別添加	比較例

## 【0329】

## 3-2. 塗布液の調製

## 1) 画像形成層塗布液-1~3の調製

上記有機銀塩の再分散物-1~3のいずれかを507g、13℃で15分間攪拌し、10質量%のピリジニウムハイドロブロマイド過臭化物(PHP)メタノール溶液3.9mlを添加した。2時間攪拌後、11質量%の臭化カルシウムのメタノール溶液5.2mlを添加した。攪拌を30分続けた後、Butvar B-79を117g添加した。さらに30分攪拌した後、還元剤-1（前述の具体例化合物I-2）を27.3g添加し、さらに15分間攪拌を続けた。その後、増感色素-1をハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、15分間攪拌した。続いて、1.39gのDesmodur N3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート）を12.3gもMEKに溶解した液を添加し、さらに15分間攪拌し、その後、21℃で15分間加熱した。

## 【0330】

この分散液100gにポリハロゲン化合物-1（前述の具体例化合物H-2）を塗布銀量1モル当たり0.03モル、タイプ1~5化合物-1（前述の具体例化合物24）をハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル、水素結合性化合物-1（前述の具体例化合物D-7）を還元剤-1と等モル量、現像促進剤-1、（前述の具体例化合物A-1）および現像促進剤-2（前述の具体例化合物A-8）をそれぞれ脂肪酸銀の銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル、0.47gの4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸、0.47gの2-クロロ安息香酸および0.043gの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを添加し、21℃で1時間攪拌した。次いで、0.368gのフタラジン、0.123gのテト

ラクロロフタル酸および 2 g の染料-1 を添加し、画像形成層塗布液を完成させた。

### 【0331】

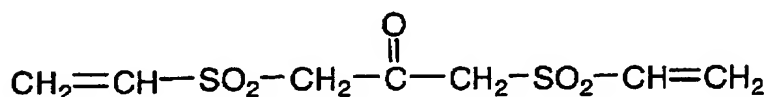
#### 2) 表面保護層全布液の調製

MEK 512 g にメタノール 61 g、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB 171-15) 48 g、4-メチルフタル酸 2.08 g、16 質量% のフッ素系高分子界面活性剤 C の MEK 溶液 3.3 g、ポリメチルメタクリル酸 (Rohm and Haas 社製 [ペンシルヴァニア州フィラデルフィア (Philadelphia) 所在]、Acryloid A-21) 1.9 g、1 質量% のベンゾトリアゾールのメタノール溶液 2.5 mL、ビニルスルホン VS-1 (ヨーロッパ特許出願公開第 0600589A2 号に記載) 0.5 g、を室温で混合して、表面保護層塗布液を調製した。

### 【0332】

ビニルスルホン VS-1

#### 【化 34】



### 【0333】

#### 3-3. 熱現像感光材料-1~3 の作製

上記のように調製した画像形成層塗布液と表面保護層塗布液をデュアルナイフコーターで、バック層を塗布した支持体のバック層とは反対の面に同時重層塗布することにより、熱現像感光材料-1~3 作製した。塗布は、画像形成層は乾燥後の厚みが 18.3 μm、表面保護層は乾燥膜厚で 3.4 μm になるように行った。この塗布装置は並んだ 2 本のナイフコーティング刃から成る。支持体を使用した溶液の体積に見合う長さにカットした後、蝶番のついたナイフを上昇させてこーた一床上の位置に配置させた。次いでナイフを下げて所定の位置に固定した

。スクリュウノブで制御される電流計で測定されるウェッジを用いてナイフの高さを調節した。ナイフ # 1 を支持体の厚みと画像形成層（層 # 1）の所望の湿潤厚みとの合計の厚みに合わせた厚みに対応する隙間まで上昇させた。ナイフ # 2 を支持体 + 画像形成層の湿潤厚み（層 # 1） + 表面保護層の所望の厚み（層 # 2）の合計の厚みに等しい高さまで上昇させた。その後、乾燥温度 7 5℃、露点温度 1 0℃の乾燥風を用いて、1 5 分間乾燥した。

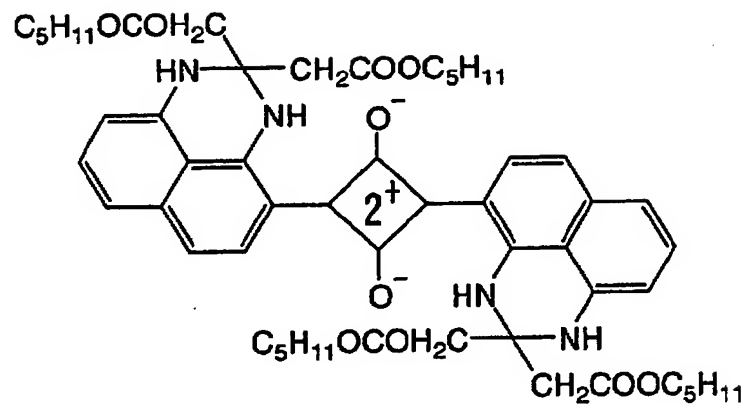
【 0 3 3 4 】

以下に、実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

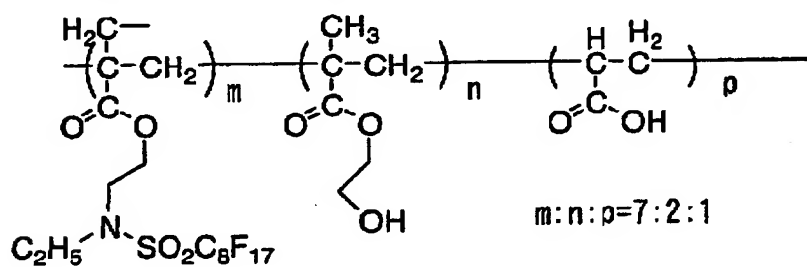
【 0 3 3 5 】

【化 3 5】

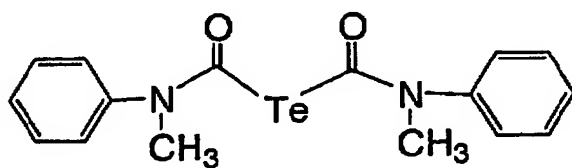
(染料-1)



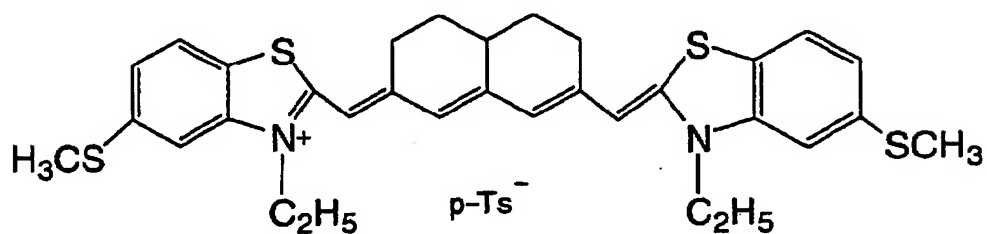
(フッ素系高分子界面活性剤 C)



(テルル増感剤 C)



(増感色素-1)



【 0 3 3 6 】

3-4. 残留溶剤量の測定

こうして得た熱現像感光材料を下記の条件で求めたMEK含量を溶剤含有量とした。フィルム面積として $46.3\text{ cm}^2$ を切り出し、これを5mm程度に細かく刻んで専用ガラス瓶に収納し、セプタムとアルミキャップで密封した後、ヒューレット・パカード社製ガスクロマトグラフィー（GC）5971型のヘッドスペースサンプラーHP7694型にセットした。なお、GCの検出器は水素炎イオン化検出器（FID）、カラムはJ&W社製DB-624を使用した。主な測定条件として、ヘッドスペースサンプラー加熱条件は $120^\circ\text{C}$ 、20分であり、GC導入温度は $150^\circ\text{C}$ 、 $8^\circ\text{C}/\text{分}$ で $45^\circ\text{C}$ 3分から $100^\circ\text{C}$ へ昇温した。検量線はMEKのブタノール希釈液の一定量を専用ガラス瓶に収納した後、上記と同様に測定して得られたクロマトグラムピーク面積を用いて作製した。作製した試料によって大きな差はなく、溶剤含有量は $10\sim 12\text{ mg}/\text{m}^2$ の範囲にあった。

## 【0337】

## 4. 写真性能の評価

## （準備）

得られた試料は半切サイズに切断し、 $25^\circ\text{C}$ 50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した。

## （包装材料）

PET  $10\text{ }\mu\text{m}$  / PE  $12\text{ }\mu\text{m}$  / アルミ箔  $9\text{ }\mu\text{m}$  / Ny  $15\text{ }\mu\text{m}$  / カーボン3質量%を含むポリエチレン  $50\text{ }\mu\text{m}$ 、酸素透過率： $0.02\text{ ml}/\text{atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 、水分透過率： $0.10\text{ g}/\text{atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 。

## 【0338】

上記の感光材料を以下のように評価を行った。

## （感光材料の露光・現像）

高周波重量にて波長 $800\text{ nm}\sim 820\text{ nm}$ の縦マルチモード化された半導体レーザーを露光源とした露光機を試作し、上記の作製した試料No. 1～No. 25の画像形成層面側から、この露光機によりレーザー走査による露光を与えた。この際に、感光材料の露光面への走査レーザー光の入射角度を $75^\circ$ として画像を記録した。その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料の保

護層とドラム表面が接触するようにして、124℃で15秒熱現像し、得られた画像の評価を濃度計で行った。

## 【0339】

(写真性能の評価)

## 1. カブリの評価

得られた画像の評価をマクベスTD904濃度計(可視濃度)により行った。  
測定の結果は、最低濃度Dmin(カブリ)で評価した。

## 【0340】

## 2. 感度評価

カブリ+1.0の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し測定した。  
熱現像感光材料-1の値を100とした時の各試料の相対感度( $\Delta S$ )で評価を行った。

## 【0341】

## 3. プリントアウトの評価

本発明の熱現像感光材料-1~3を熱現像して得られた画像サンプルを、1000ルクスの蛍光灯下に3日間曝光した後、未露光の部分の光学濃度を測定した。このときの光学濃度をDmin2とし、蛍光灯下に曝す前のDminとの差( $\Delta Dmin$ )を算出した。

$$\Delta Dmin = Dmin2 - Dmin$$

## 【0342】

評価結果を表2に示した。

【表2】

試料 No.	ハロゲン化銀 (AgI含有量)	ベヘン酸 含有率	感度	増感色素	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta Dmin$	調整法	備考
1	100mol%	42mol%	100	-1	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
2	100mol%	42mol%	65	-1	0.25	0.03	コンバージョン	比較例
3	100mol%	42mol%	75	-1	0.26	0.02	別添加	比較例

## 【0343】

表2より、予め調製されたヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下

で粒子サイズが5～80nmのハロゲン化銀を有機銀塩の調製の過程で混合し、ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物として使用した熱現像感光材料-1において、感度が高く、カブリが少なく（低いDmin値）、プリントアウトが極めて少ない熱現像感光材料となった。

【0344】

（実施例2）

（比較の有機銀塩再分散物-4の調製）

（ハロゲン化銀乳剤-2の調製）

上記のハロゲン化銀乳剤-1の調製と同様な方法で、仕込温度をコントロールすることによってハロゲン化銀乳剤-2を調製した。

【0345】

乳剤1	沃化銀100モル%	AgI <sub>100</sub>	粒子サイズ40nm
乳剤2	沃化銀100モル%	AgI <sub>100</sub>	粒子サイズ100nm

【0346】

（脂肪酸銀-4の調製）

上記脂肪酸銀-1の調製において、ハロゲン化銀乳剤-1を700g使用したところをハロゲン化銀乳剤-2を1400gに変更した以外は、全く同様にして脂肪酸銀-4の調製を行った。

【0347】

（有機銀塩の再分散物-4の調製）

上記有機銀塩の再分散物-1の調製において使用した脂肪酸銀-1を脂肪酸銀-4に変更した以外は、有機銀塩の再分散物-1の調製とまったく同様にして、有機銀塩の再分散物-4の調製を行った。

【0348】



【表 3】

有機銀塩 再分散物	ハロゲン化銀 AgI含有率 (モル%)	脂肪酸組成 ベヘン酸(モ ル%)	ハロゲン化銀 粒子径(nm)	調整法	備考
1	100	42	40	本発明の方法	本発明
4	100	42	100	本発明の方法	比較例

【0349】

画像形成層塗布液-1の調製において、有機銀塩の再分散物-1を使用したところを、有機銀塩の再分散物-4に変更した以外は同様の方法によって、画像形成塗布液-4を調製した。また、熱現像感光材料の作製、露光、現像および評価は、実施例1と同様の方法を用いた。その結果を表4に示す。

【0350】

【表 4】

試料 No.	ハロゲン化銀 (AgI含有 量)	ベヘン酸 含有率	粒子サイズ (nm)	感度	増感 色素	かぶり Dmin	プリント アウト ΔDmin	調整法	備考
1	100mol%	42mol%	40	100	-1	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
4	100mol%	42mol%	100	52	-1	0.30	0.03	本発明の方法	比較例

【0351】

表4より、粒子サイズが5～80nmであるハロゲン化銀を使用することにより、ハロゲン化銀の必要添加量が少なくなることから、感度が高く、カブリが少なく（低いDmin値）、プリントアウトが極めて少ない熱現像感光材料となった。

【0352】

(実施例3)

実施例1の熱現像感光材料-1において使用したタイプ1～5で表される化合物を、表5で示したように変更した以外は、全く同様にして熱現像感光材料-5～15を作製した。また、これらを実施例1と同様の方法で、露光・現像および評価を行った。

【0353】

【表 5】

試料No.	タイプ1～5化合物		感度	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta D_{min}$	調整法	備考
	種類	添加量 (ハロゲン化銀1モル に対するモル数)					
1	24	$5 \times 10^{-3}$	100	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
5	なし	—	22	0.18	0.02	本発明の方法	本発明
6	6	$5 \times 10^{-3}$	95	0.20	0.00	本発明の方法	本発明
7	60	$5 \times 10^{-3}$	96	0.18	0.00	本発明の方法	本発明
8	61	$5 \times 10^{-3}$	99	0.20	0.00	本発明の方法	本発明
9	G-1	$5 \times 10^{-3}$	94	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
10	8	$5 \times 10^{-3}$	108	0.18	0.00	本発明の方法	本発明
11	34	$5 \times 10^{-3}$	106	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
12	41	$5 \times 10^{-3}$	113	0.20	0.00	本発明の方法	本発明
13	8	$2 \times 10^{-3}$	113	0.18	0.00	本発明の方法	本発明
	34	$2 \times 10^{-3}$					
	41	$2 \times 10^{-3}$					
14	8	$2 \times 10^{-3}$	110	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
	24	$2 \times 10^{-3}$					
	G-1	$2 \times 10^{-3}$					
15	34	$2 \times 10^{-3}$	112	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
	41	$2 \times 10^{-3}$					
	G-1	$2 \times 10^{-3}$					

## 【0354】

表5に示すように、タイプ1～5で表される化合物の種類を変更しても、感度が高く、かぶりが少なく（低いDmin値）、プリントアウトが極めて少ないという同様の効果が得られた。

## 【0355】

（実施例4）

実施例1の熱現像感光材料-1において使用した現像促進剤-1を、表4で示した現像促進剤に変更した以外は、全く同様にして熱現像感光材料-16～17を作製した。また、これらを実施例1と同様の方法で、露光・現像および評価を行った。

## 【0356】

【表 6】

試料No.	現像促進剤	感度	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta D_{min}$	調整法	備考
1	A-1	100	0.19	0	本発明の方法	本発明
16	なし	52	0.18	0	本発明の方法	本発明
17	A-8	95	0.20	0	本発明の方法	本発明

## 【0 3 5 7】

表 6 に示すように、現像促進剤の種類を変更しても、感度が高く、カブリが少なく（低い  $D_{min}$  値）、プリントアウトが極めて少ないという同様の効果が得られた。特に、ヒドラジン系またはナフトール系の化合物の場合に良好であった。

## 【0 3 5 8】

（実施例 5）

実施例 1 の熱現像感光材料－1 において使用した還元剤－1 を、表 5 で示した還元剤に変更した以外は、全く同様にして熱現像感光材料－1 8 ～ 1 9 を作製した。また、これらを実施例 1 と同様の方法で、露光・現像および評価を行った。

## 【0 3 5 9】

【表 7】

試料No.	還元剤	感度	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta D_{min}$	調整法	備考
1	I-2	100	0.19	0	本発明の方法	本発明
18	I-5	95	0.20	0	本発明の方法	本発明
19	I-6	98	0.19	0	本発明の方法	本発明

## 【0 3 6 0】

表 7 に示すように、還元剤の種類を変更しても、感度が高く、カブリが少なく（低い  $D_{min}$  値）、プリントアウトが極めて少ないという同様の効果が得られた。特に、一般式（H）で表される化合物を使用した場合に良好であった。

## 【 0 3 6 1 】

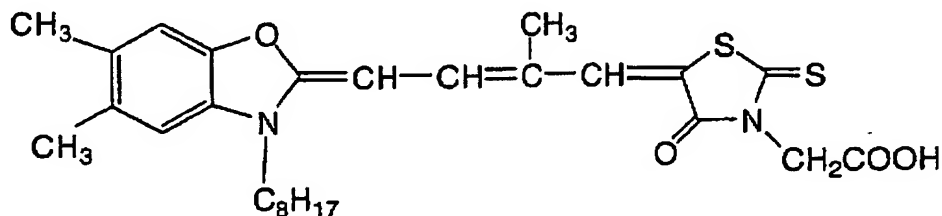
## (実施例 6)

実施例 1 の画像形成層塗布液 - 1 ~ 3 の調製において、増感色素 - 1 を増感色素 - 2 に変更した以外は、全く同様にして、画像形成層塗布液 - 2 0 ~ 2 2 を作製した。また、画像形成層塗布液 - 2 0 ~ 2 2 を用いて、実施例 1 と同様の方法で塗布、現像等を行い、熱現像感光材料 - 2 0 ~ 2 2 を作製した。

## 【 0 3 6 2 】

## 【化 3 6】

## (増感色素 - 2)



## 【 0 3 6 3 】

## (感光材料の露光・現像)

富士メディカルドライレーザーイメージャー FM-DP L (最大 60 mW (I I I B) 出力の 660 nm 半導体レーザー搭載) にて、上記で得られた熱現像感光材料 - 1 5 ~ 2 0 を露光・熱現像 (112℃ - 119℃ - 121℃ - 121℃ に設定した 4 枚のパネルヒータで合計 24 秒) した。

## 【 0 3 6 4 】

## (写真性能の評価)

性能の評価は、実施例 1 と同様に行った。ここで、感度は、熱現像感光材料 - 2 0 の値を 100 とした時の各試料の相対感度 ( $\Delta S$ ) で評価を行った。

その結果を表 8 に示す。

## 【 0 3 6 5 】

【表 8】

試料 No.	ハロゲン化銀 (AgI含有量)	ペヘン酸 含有率	感度	増感色素	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta D_{min}$	調整法	備考
20	100mol%	42mol%	100	-2	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
21	100mol%	42mol%	52	-2	0.25	0.03	コンバージョン	比較例
22	100mol%	42mol%	62	-2	0.26	0.02	別添加	比較例

【0366】

表 8 に示す通り、増感色素を赤色レーザー用である増感色素-2 に変更し、赤色レーザーによって露光した場合でも、実施例 1 と同様、予め調製されたヨウ化銀含有率が 40 モル%以上 100 モル%以下で粒子サイズが 5 ~ 80 nm のハロゲン化銀を有機銀塩の調製の過程で混合し、ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物として使用した熱現像感光材料-20 において、感度が高く、カブリが少なく（低い  $D_{min}$  値）、プリントアウトが極めて少ない熱現像感光材料となった。

【0367】

(実施例 7)

実施例 1 の画像形成層塗布液-1 ~ 3 の調製において添加した増感色素-1 を、添加せずに調製した以外は実施例 1 と全く同様にして、画像形成層塗布液-23 ~ 25 を調製した。そのあと 405 nm の青色レーザー光を用いる以外は実施例 1 と同様に処理を行い、表 9 の結果を得た。

【0368】

【表 9】

試料 No.	ハロゲン化銀 (AgI含有量)	ペヘン酸 含有率	感度	増感色素	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta D_{min}$	調整法	備考
23	100mol%	42mol%	100	-1	0.19	0.00	本発明の方法	本発明
24	100mol%	42mol%	65	-1	0.25	0.03	コンバージョン	比較例
25	100mol%	42mol%	75	-1	0.26	0.02	別添加	比較例

【0369】

表 9 に示す通り、増感色素を青色レーザー用である増感色素-2 に変更し、青色レーザーによって露光した場合でも、実施例 1 と同様、予め調製されたヨウ化

銀含有率が40モル%以上100モル%以下で粒子サイズが5～80nmのハロゲン化銀を有機銀塩の調製の過程で混合し、ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物として使用した熱現像感光材料-23において、感度が高く、カブリが少なく（低いDmin値）、プリントアウトが極めて少ない熱現像感光材料となった。

## 【0370】

（実施例8）

## 1) 有機銀塩の有機溶剤への再分散

実施例1の有機銀塩の有機溶剤への再分散-1～3において、スラリーをエスエムテ-社製GM-2型圧力式ホモジナイザーで2パス分散したところを、スラリーを1mmのZrビーズ（東レ（株）製）を80%充填したメディア分散機で、周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散することで、感光性ハロゲン化銀を含有する有機銀塩分散物を得た。

## 【0371】

## 2) 画像形成層塗布液-26～28の調製

上記の感光性ハロゲン化銀を含有する有機銀塩分散物を500gに窒素気流下で攪拌しながらMEKを100g加え、24℃に保温した。下記のかぶり防止剤-1の10質量%メタノール溶液を2.5ml添加して15分間攪拌した。下記の色素吸着助剤と酢酸カリウムの1:5質量混合比で色素吸着助剤が20質量%である溶液を1.8ml加え、15分攪拌した。次に、増感色素-3をハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸を増感色素-3に対して質量で250倍、および強色増感剤の5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを増感色素-3に対して質量で20倍、およびポリハロゲン化合物-2（前述の具体例化合物H-1）を塗布銀量1モルあたり0.03モル、およびタイプ1～5化合物-1をハロゲン化銀1モルに対して $5 \times 10^{-3}$ モル、水素結合性化合物-1を還元剤-2と等モル量、現像促進剤-1、-2をそれぞれ脂肪酸銀の銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル添加して1時間攪拌した後、温度を13℃まで下げさらに30分攪拌をした。13℃に保ったまま、ポリビニルブチラールを48g添加して十分に溶解させてから以下の添加物を加えた。これらの操作は全て窒素気流下で行った。

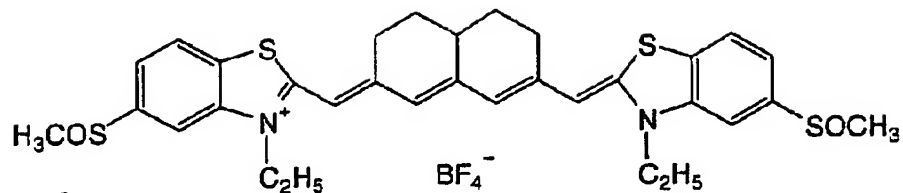
【 0 3 7 2 】

フタラジン	1 . 5 g
テトラクロロフタル酸	0 . 5 g
4 - メチルフタル酸	0 . 5 g
染料 - 2	2 . 0 g
還元剤 - 2 ( 前述の具体例化合物 I - 1 )	1 5 g
デスモデュール N 3 3 0 0 ( モーベイ社、脂肪族イソシアネート )	1 . 1 0 g
かぶり防止剤 - 2	0 . 9 g

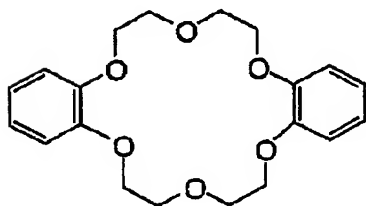
【 0 3 7 3 】

【化 3 7】

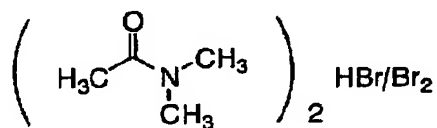
(増感色素-3)



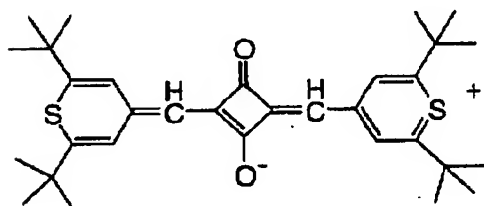
(色素吸着助剤)



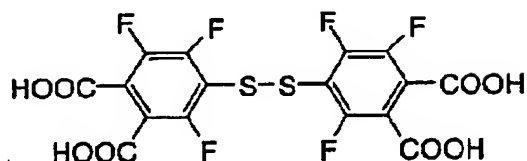
(かぶり防止剤-1)



(染料-2)



(かぶり防止剤-2)



【0374】

その他、熱現像感光材料の作製方法は、実施例1と同様に行い、露光・現像後、同様の評価方法により、表10の結果を得た。ここで、感度は、熱現像感光材料-26の値を100とした時の各試料の相対感度(ΔS)で評価を行った。

【0375】



【表 10】

試料 No.	ハロゲン化銀 (AgI含有量)	ペヘン酸 含有率	感度	増感色素	かぶり Dmin	プリントアウト $\Delta D_{min}$	調整法	備考
26	100mol%	42mol%	100	-3	0.22	0.00	本発明の方法	本発明
27	100mol%	42mol%	55	-3	0.30	0.04	コンバージョン	比較例
28	100mol%	42mol%	65	-3	0.31	0.03	別添加	比較例

## 【0376】

実施例1と同様に、予め調製されたヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下で粒子サイズが5～80nmのハロゲン化銀を有機銀塩の調製の過程で混合し、ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物として使用した熱現像感光材料-26において、感度が高く、カブリが少なく（低いDmin値）、プリントアウトが極めて少ない熱現像感光材料となった。

## 【0377】

## 【発明の効果】

本発明によれば、感度が高く、プリントアウト性に優れ、非画像部におけるカブリが少ない熱現像感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度が高く、プリントアウト性に優れ、非画像部におけるカブリが少ない熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤、バインダーおよび非感光性有機銀塩を有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀含有率で5nm以上80nm以下の粒子サイズであり、かつ、前記非感光性有機銀塩を調製する過程で、予め作製した前記感光性ハロゲン化銀を添加することにより作製したハロゲン化銀含有有機銀塩を含むことを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 9 7 7 9
受付番号	5 0 3 0 0 1 3 6 8 6 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社